

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 6月 5日

出願番号 Application Number: 特願 2003-160609

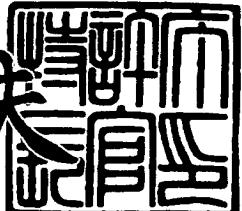
[ST. 10/C]: [JP 2003-160609]

出願人 Applicant(s): コニカミノルタホールディングス株式会社

2003年 8月 20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特 2003-3067996

6265

【書類名】 特許願
【整理番号】 DKT2634361
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H05B 33/14
C09K 11/06 602

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカテクノロジーセンタ
ー株式会社内

【氏名】 押山 智寛

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカテクノロジーセンタ
ー株式会社内

【氏名】 植田 則子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカテクノロジーセンタ
ー株式会社内

【氏名】 研里 善幸

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカテクノロジーセンタ
ー株式会社内

【氏名】 木下 基

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカテクノロジーセンタ
ー株式会社内

【氏名】 北 弘志

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカテクノロジーセンタ
ー株式会社内

【氏名】 福田 光弘

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-342193

【出願日】 平成14年11月26日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003- 61201

【出願日】 平成15年 3月 7日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

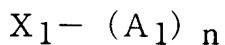
【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを有する表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式（1）で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

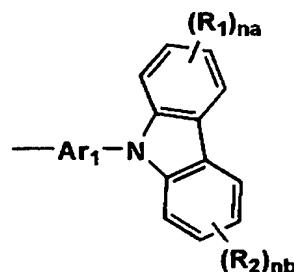
一般式（1）



〔式中、 $-A_1$ は下記一般式（2）で表され、同一でも異なっていても良い。〕

【化1】

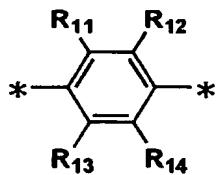
一般式(2)



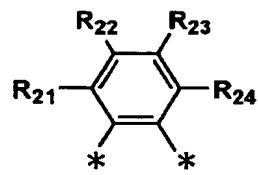
式中、 A_{r1} は2価の芳香族炭化水素環基、または芳香族複素環基である。 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に水素原子、または置換基を表す。 n は2～4の整数を表し、 n_a 、 n_b は0～4の整数を表し、 X_1 は、下記一般式（a）～（k）で表される連結基の中から選ばれるいずれか一つである。

【化2】

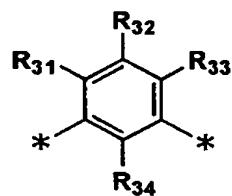
一般式(a)



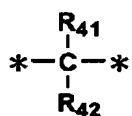
一般式(b)



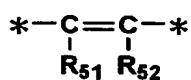
一般式(c)



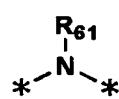
一般式(d)



一般式(e)



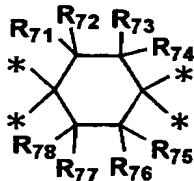
一般式(f)



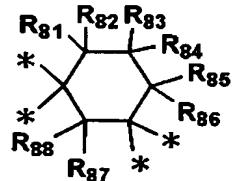
一般式(g)



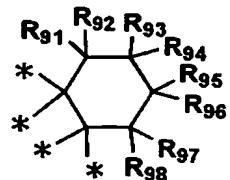
一般式(h)



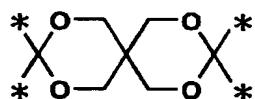
一般式(i)



一般式(j)



一般式(k)

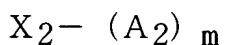


式中、R₁₁～R₁₄、R₂₁～R₂₄、R₃₁～R₃₄は、それぞれ水素原子、または置換基を表し、R₁₁～R₁₄の少なくとも一つ、R₂₁～R₂₄の少なくとも一つ、及びR₃₁、R₃₃、R₃₄の少なくとも一つは置換基である。R₁₁とR₁₂、及びR₁₃とR₁₄が同時に互いに連結して環を形成することはない。R₄₁、R₄₂はそれぞれ置換基であり、互いに縮合して環を形成することなく、R₄₁とR₄₂の置換基の炭素原子数の総和n_{r4}は、3以上、9以下である。R₅₁とR₅₂はそれぞれ置換基を表す。R₆₁はアルキル基を表す。X_aは6員、または7員の二価の单環で無置換ま

たはアルキル置換の複素環基を表す。R₇₁～R₇₈、R₈₁～R₈₈、及びR₉₁～R₉₈はそれぞれ水素原子または置換基を表す。なお、*は連結部位を表す。】

【請求項2】 下記一般式(3)で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

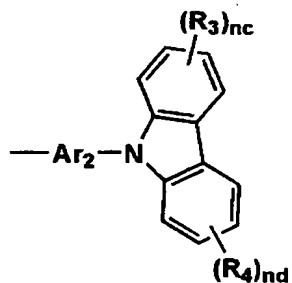
一般式(3)



[式中、-A₂は下記一般式(4)で表され、同一でも異なっていても良い。]

【化3】

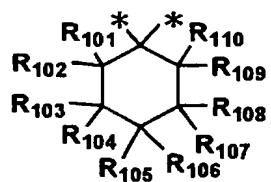
一般式(4)



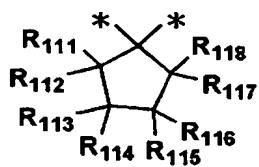
式中、 Ar_2 は2価の芳香族炭化水素環基、または芳香族複素環基である。 R_3 、 R_4 はそれぞれ水素原子、または置換基である。 m は2～4の整数を表し、 n 、 c 、 n d はそれぞれ0～4の整数を表す。 X_2 は下記一般式(1)～(o)で表される連結基の中から選ばれるいずれか一つである。

【化4】

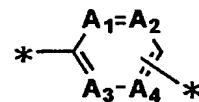
一般式(I)



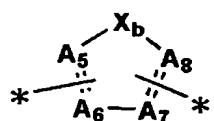
一般式(m)



一般式(n)



一般式(o)

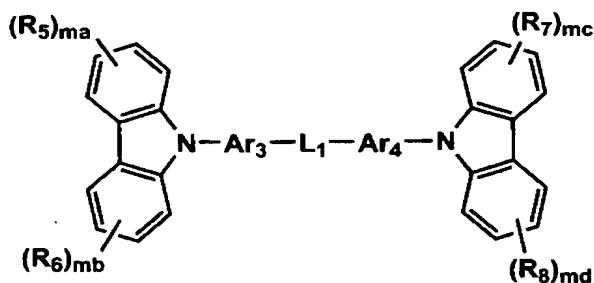


式中、R₁₀₁～R₁₁₀はそれぞれ水素原子、または置換基を表し、互いに連結して環を形成することはない。R₁₀₁～R₁₁₀の少なくとも一つは置換基である。R₁₁₁～R₁₁₈はそれぞれ水素原子、または置換基を表す。A₁～A₄はそれぞれ-C(R_{k1})、または-N=のいずれかを表し、少なくとも一つは-N=である。R_{k1}は水素原子、またはアルキル基である。A₅～A₈はそれぞれ-C(R_{k2})、または-N=を表し、X_bは、-NR_{k3}、または>Si(R_{k4})(R_{k5})を表す。R_{k2}～R_{k5}はそれぞれ水素原子、または置換基である。なお、*は連結部位を表す。]

【請求項3】 下記一般式(H1)で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化5】

一般式(H1)

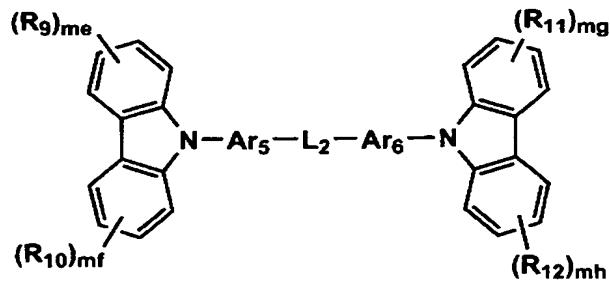


[式中、 L_1 は芳香族環を有する鎖状アルキレン基を表す。 Ar_3 、 Ar_4 は2価の芳香族炭化水素環基、または芳香族複素環基である。 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 はそれぞれ水素原子、または置換基である。 $m\alpha$ 、 $m\beta$ 、 $m\gamma$ 、 $m\delta$ はそれぞれ0～4の整数を表す。]

【請求項4】 下記一般式(H2)で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化6】

一般式(H2)



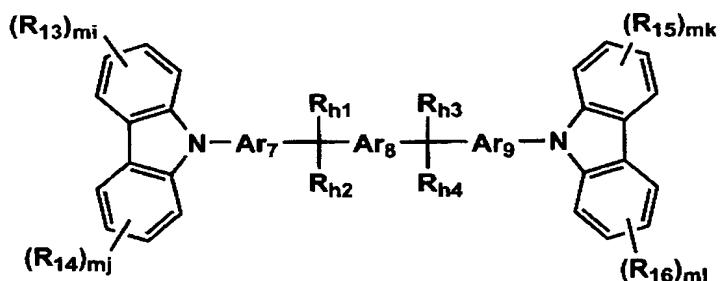
[式中、 L_2 はフッ素原子を少なくとも一つ含有するアルキレン基を表す。 Ar_5 、 Ar_6 は2価の芳香族炭化水素環基、または芳香族複素環基である。 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} はそれぞれ水素原子、または置換基である。 $m\epsilon$ 、 $m\beta$ 、 $m\gamma$ 、 $m\delta$

hはそれぞれ0～4の整数を表す。】

【請求項5】 下記一般式(H3)で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化7】

一般式(H3)

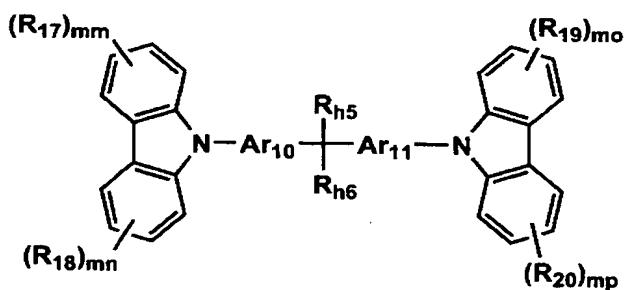


〔式中、Ar₇、Ar₈、Ar₉は2価の芳香族炭化水素環基、または芳香族複素環基である。Rh₁、Rh₂、Rh₃、Rh₄は置換基である。R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆はそれぞれ水素原子、または置換基である。m_i、m_j、m_k、m_lはそれぞれ0～4の整数を表す。〕

【請求項6】 下記一般式(H4)で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化8】

一般式(H4)

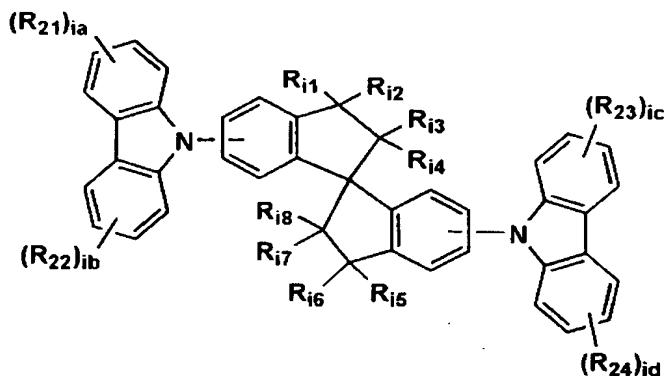


[式中、 A_{r10} 、 A_{r11} は2価の芳香族炭化水素環基、または芳香族複素環基である。 R_{h5} 、 R_{h6} はそれぞれ置換基であり、その少なくとも一つは—($C R_{01} R_{02}$) $p-CF_3$ である。 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} はそれぞれ水素原子、または置換基である。 m_m 、 m_n 、 m_o 、 m_p はそれぞれ0～4の整数を表す。 p は0以上の整数、 R_{01} 、 R_{02} は水素原子またはフッ素原子を表す。]

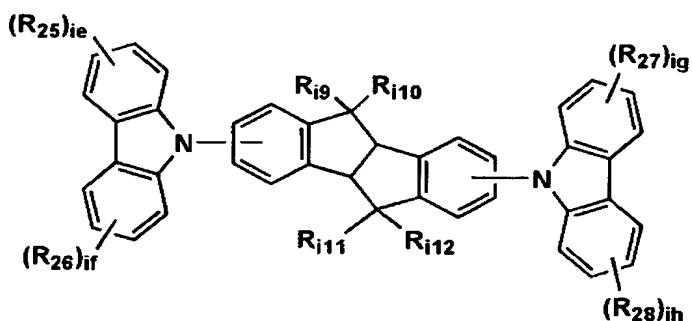
【請求項 7】 下記一般式(I 1)、(I 2)または(I 3)で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化9】

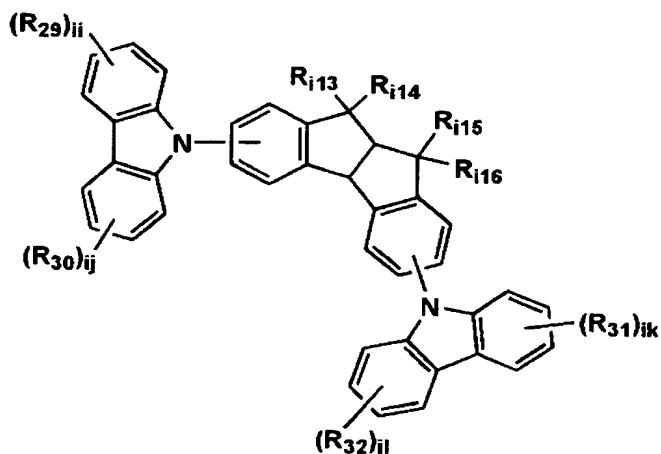
一般式(I1)



一般式(I2)



一般式(I3)



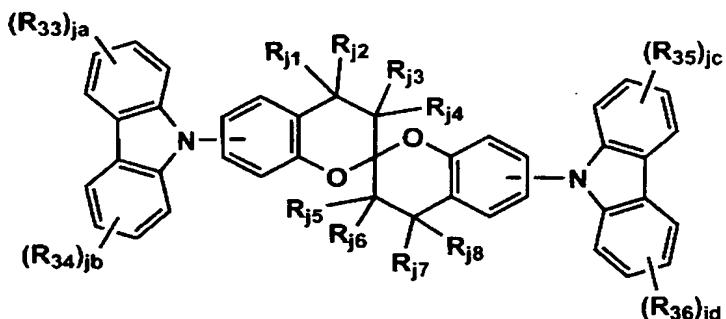
[式中、 R_{i1} 、 R_{i2} 、 R_{i3} 、 R_{i4} 、 R_{i5} 、 R_{i6} 、 R_{i7} 、 R_{i8} 、 R_{i9} 、 R_{i10} 、 R_{i11} 、 R_{i12} 、 R_{i13} 、 R_{i14} 、 R_{i15} 、 R_{i16} は水素原子、または置換基である。 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{28} 、 R_{29} 、 R_{30} 、 R_{31} 、 R_{32} はそれぞれ水素原子、または置換基である。 $i\ a$ 、 $i\ b$ 、 $i\ c$ 、 $i\ d$ 、 $i\ e$ 、 $i\ f$ 、

i g、i h、i i、i j、i k、i lはそれぞれ0～4の整数を表す。]

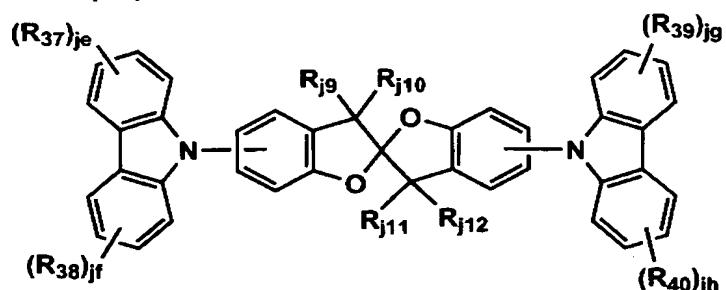
【請求項8】 下記一般式(J1)または(J2)で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化10】

一般式(J1)



一般式(J2)

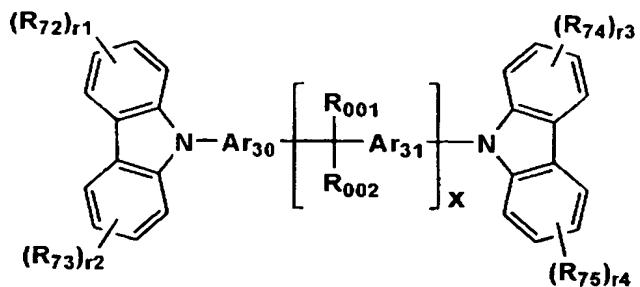


[式中、Rj1、Rj2、Rj3、Rj4、Rj5、Rj6、Rj7、Rj8、Rj9、Rj10、Rj11、Rj12は水素原子、または置換基である。R33、R34、R35、R36、R37、R38、R39、R40はそれぞれ水素原子、または置換基である。ja、jb、jc、jd、je、jf、jg、jhはそれぞれ0～4の整数を表す。]

【請求項9】 下記一般式(A)で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化11】

一般式(A)



〔式中、R₀₀₁、R₀₀₂は、それぞれ独立に置換基を表し、R₀₀₁とR₀₀₂のそれぞれのファンデルワールス体積の和は60～280Å³である。R₀₀₁とR₀₀₂が互いに縮合して環を形成することはない。Ar₃₀、Ar₃₁は2価の芳香族炭化水素環基、または芳香族複素環基を表す。R₇₂、R₇₃、R₇₄、R₇₅は、各々独立に水素原子、もしくは置換基を表し、r1、r2、r3、r4は、各々独立に0～4の整数を表す。xは1以上の整数を表す。〕

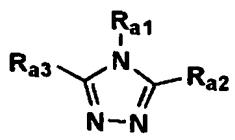
【請求項10】 発光層と陰極との間に正孔阻止層が設けられていることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項11】 前記正孔阻止層が、スチリル化合物、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、またはボロン誘導体の少なくとも一種の化合物で構成されていることを特徴とする請求項10に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

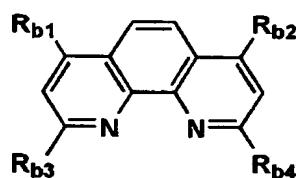
【請求項12】 前記正孔阻止層が、下記一般式(5)、(6)、(7)または(8)で表される化合物の少なくとも一種で構成されることを特徴とする請求項10に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化12】

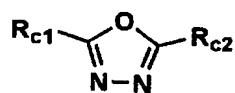
一般式(5)



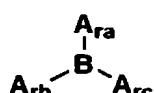
一般式(6)



一般式(7)



一般式(8)



[式中、R_{a1}～R_{a3}、R_{b1}～R_{b4}、R_{c1}、R_{c2}は、それぞれアルキル基、アリール基、または複素環基を表し、A_{ra}～A_{rc}は、それぞれアリール基、または複素環基を表す。]

【請求項13】 発光層が、前記一般式（1）で表される化合物を含有していることを特徴とする請求項1、10～12のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項14】 発光層が、前記一般式（3）で表される化合物を含有していることを特徴とする請求項2、10～12のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項15】 発光層が、前記一般式（H1）、（H2）、（H3）または（H4）で表される化合物を含有していることを特徴とする請求項3～6、10～12のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項16】 発光層が、前記一般式（I1）、（I2）、（I3）、（J1）または（J2）で表される化合物を含有していることを特徴とする請求項7～12のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項17】 燐光性化合物を含有することを特徴とする請求項1～16のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項18】 前記燐光性化合物が、オスミウム、イリジウム、または白

金錯体系化合物であることを特徴とする請求項17に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項19】 請求項1～18のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を有することを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを用いた表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、発光型の電子ディスプレイデバイスとして、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）がある。ELDの構成要素としては、無機エレクトロルミネッセンス素子や有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子とも略記する）が挙げられる。無機エレクトロルミネッセンス素子は、平面型光源として使用されてきたが、発光素子を駆動させるためには交流の高電圧が必要である。

【0003】

一方、有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光する化合物を含有する発光層を、陰極と陽極で挟んだ構成を有し、発光層に電子及び正孔を注入して、再結合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出（蛍光・燐光）を利用して発光する素子であり、数V～数10V程度の電圧で発光が可能であり、更に、自己発光型であるために視野角に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるために省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

【0004】

将来の実用化に向けた有機EL素子の開発としては、更に低消費電力で効率よく、高輝度に発光する有機EL素子が望まれており、例えば、スチルベン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、またはトリススチリルアリーレン誘導体に、微

量の蛍光体をドープし、発光輝度の向上、素子の長寿命化を達成する技術（例えば、特許文献1参照。）、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これに微量の蛍光体をドープした有機発光層を有する素子（例えば、特許文献2参照。）、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これにキナクリドン系色素をドープした有機発光層を有する素子（例えば、特許文献3参照。）等が知られている。

【0005】

上記文献に開示されている技術では、励起一重項からの発光を用いる場合、一重項励起子と三重項励起子の生成比が1：3であるため、発光性励起種の生成確率が25%であることと、光の取り出し効率が約20%であるため、外部取り出し量子効率（ η_{ext} ）の限界は5%とされている。

【0006】

一方、プリンストン大より、励起三重項からの燐光発光を用いる有機EL素子の報告（例えば、非特許文献1参照。）がされて以来、室温で燐光を示す材料の研究が活発になってきている（例えば、非特許文献2及び特許文献4参照。）。

【0007】

励起三重項を使用すると、内部量子効率の上限が100%となるため、励起一重項の場合に比べて原理的に発光効率が4倍となり、冷陰極管とほぼ同等の性能が得られ照明用にも応用可能であり注目されている。

【0008】

一方、有機EL素子の発光輝度と発光寿命の向上のために、発光層と陰極の間に、発光層からの正孔の移動を制限する正孔ブロック層を設けることが提案されている。この正孔ブロック層により、正孔を発光層中に効率よく蓄積することによって、電子との再結合確率を向上させ、発光の高効率化を達成することができる。正孔ブロック材料としてフェナントロリン誘導体やトリアゾール誘導体の単独使用が有効であると報告されている（特許文献5及び特許文献6参照）。また、ある特定のアルミニウム錯体を正孔ブロック層に使用して、長寿命な有機EL素子を実現している（特許文献7参照）。

【0009】

このように正孔ブロック層の導入により、燐光性化合物を使用した有機EL素子では緑色では内部量子効率としてほぼ100%、寿命についても2万時間が達成されている（非特許文献3参照）が、発光輝度については、まだ改善の余地が残っている。

【0010】

また、青～青緑色の燐光性化合物をドーパントとして用いた場合、CBPのようなカルバゾール誘導体をホスト化合物として使用した例があるが、その外部取り出し量子効率が6%と、不十分な結果であり（非特許文献4参照）、改良の余地が残っている。青色に関しては、蛍光性化合物からの発光を利用したものであるが、カルバゾール誘導体の分子の真中のビアリール部位に連結基を導入して、青色の色純度に優れ、長寿命な有機EL素子が作製されている（例えば、特許文献8参照）。さらに、前記化合物に加えて、特定の五配位の金属錯体を正孔阻止層に使用、燐光性化合物をドーパントとして使用した場合に、更なる長寿命化が達成されている（例えば、特許文献9参照）。

【0011】

しかし、このような連結基を導入した場合においても、上記特許に記載のカルバゾール誘導体は、実用化に耐えうる発光効率と耐熱性を有するまでには至っていない。今後の実用化に向けた有機EL素子では、更に、低消費電力で効率よく高輝度に発光する有機EL素子の開発が望まれている。

【0012】

【特許文献1】

特許第3093796号明細書

【0013】

【特許文献2】

特開昭63-264692号公報

【0014】

【特許文献3】

特開平3-255190号公報

【0015】

【特許文献4】

米国特許第6,097,147号明細書

【0016】**【特許文献5】**

特開平8-109373号公報

【0017】**【特許文献6】**

特開平10-233284号公報

【0018】**【特許文献7】**

特開2001-284056号公報

【0019】**【特許文献8】**

特開2000-21572号公報

【0020】**【特許文献9】**

特開2002-8860号公報

【0021】**【非特許文献1】**

M. A. Baldo et al., nature、395巻、
151-154ページ（1998年）

【0022】**【非特許文献2】**

M. A. Baldo et al., nature、403巻、
17号、750-753ページ（2000年）

【0023】**【非特許文献3】**

第62回応用物理学会学術講演会予稿集12-a-M7、バイオニア
技術情報誌、第11巻、第1号

【0024】**【非特許文献4】**

第62回応用物理学会学術講演会予稿集12-a-M8

【0025】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、高い発光輝度を示し、かつ半減寿命の長い有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを用いた表示装置を提供することである。

【0026】**【課題を解決するための手段】**

本発明の上記目的は、下記の構成により達成される。

【0027】

1. 前記一般式（1）で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0028】

2. 前記一般式（3）で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0029】

3. 前記一般式（H1）で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0030】

4. 前記一般式（H2）で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0031】

5. 前記一般式（H3）で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0032】

6. 前記一般式（H4）で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0033】

7. 前記一般式（I 1）、（I 2）または（I 3）で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0034】

8. 前記一般式（J 1）または（J 2）で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0035】

9. 前記一般式（A）で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0036】

10. 発光層と陰極との間に正孔阻止層が設けられていることを特徴とする前記1～9のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0037】

11. 前記正孔阻止層が、スチリル化合物、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、またはボロン誘導体の少なくとも一種の化合物で構成されていることを特徴とする前記10に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0038】

12. 前記正孔阻止層が、前記一般式（5）、（6）、（7）または（8）で表される化合物の少なくとも一種で構成されることを特徴とする前記10に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0039】

13. 発光層が、前記一般式（1）で表される化合物を含有していることを特徴とする前記1、10～12のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0040】

14. 発光層が、前記一般式（3）で表される化合物を含有していることを特徴とする前記2、10～12のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0041】

15. 発光層が、前記一般式（H1）、（H2）、（H3）または（H4）で表される化合物を含有していることを特徴とする前記3～6、10～12のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0042】

16. 発光層が、前記一般式（I1）、（I2）、（I3）、（J1）または（J2）で表される化合物を含有していることを特徴とする前記7～12のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0043】

17. 燐光性化合物を含有することを特徴とする前記1～16のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0044】

18. 前記燐光性化合物が、オスミウム、イリジウム、または白金錯体系化合物であることを特徴とする前記17に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0045】

19. 前記1～18のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を有することを特徴とする表示装置。

【0046】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明者等は、鋭意検討の結果、前記一般式（1）、（3）、（H1）～（H4）、（I1）～（I3）、（J1）、（J2）または（A）で表される化合物を少なくとも1種用いることにより、高い発光輝度を示し、かつ半減寿命の長い有機エレクトロルミネッセンス素子、及び該有機EL素子を有する表示装置を提供できることを見いだした。併せて、上記の化合物を組み合わせることにより、高効率なフルカラー画像表示装置が得られることが判った。

【0047】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子とは、該有機EL素子を構成する少なくとも一つの層に、前記一般式（1）、（3）、（H1）～（H4）、（I1）～（I3）、（J1）、（J2）または（A）で表される化合物の少なくと

も1種を含有することが、本発明に記載の効果を得るための必須要件であるが、好ましくは、上記の化合物を発光層に含有せしめることである。

【0048】

特開2000-21572号、特開2002-8860号において、カルバゾール誘導体の分子の真中のビアリール部位に、連結基を導入する方法が開示されている。該特許に記載されている連結基は、特に環である場合、そのほとんどが置換基を有していない。ところが、該特許に記載の連結基が、特に環である場合、その連結基に置換基を導入した場合に、有機EL素子材料としての特性が著しく改善される場合があることが判明した。

【0049】

また、該特許に記載の連結基は、立体障害の小さなものが多いため、該特許に記載のカルバゾール誘導体は、その分子の平面性が保たれている。この平面性を崩すようなタイプの連結基、つまり、カルバゾール誘導体のビアリール部位を互いにねじるような基を導入したところ、化合物の特性がさらに向上することを見出したものである。

【0050】

これらの置換基は、具体的には、前記一般式(a)～(o)に記載の基である。また、一般式(H1)～(H4)、(I1)～(I3)、(J1)、(J2)に記載の連結基も同様の効果を有する。このようなカルバゾール誘導体を有機EL素子材料として評価した結果、発光効率、及び発光寿命の改善効果が認められた。これは、連結基に導入された置換基や、立体的に嵩高い連結基により、化合物の特性が改善され安定化効果が大きくなった結果と推察している。

【0051】

次いで、本発明に係る各化合物の詳細について説明する。

はじめに、本発明に係る一般式(1)、(3)で表される化合物について説明する。

【0052】

前記一般式(1)、(3)において、 $-A_1$ 、 $-A_2$ はそれぞれ前記一般式(2)、(4)で表され、同一でも異なっていても良い。

【0053】

前記一般式（1）、（3）において、 X_1 、 X_2 はそれぞれ前記一般式（a）～（k）、前記一般式（1）～（o）で表される基を表す。＊の部分は連結する部位を表す。 n 、 m はそれぞれ2～4の整数である。

【0054】

前記一般式（2）、（4）において、 A_r_1 及び A_r_2 は、それぞれ2価の芳香族炭化水素環基、または芳香族複素環基を表す。好ましくは、置換基を有してもよい2価のフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基、ピリジル基、トリアジル基、ピラジル基、キノキサリル基、チエニル基を示す。最も好ましくは、2価のフェニル基である。

【0055】

前記置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ヒドロキシエチル基、メトキシメチル基、トリフルオロメチル基、t-ブチル基等）、アルケニル基（例えば、ビニル基等）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、ベンジルオキシ基）、ジアルキルアミノ基（例えば、ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等）を示す。前記置換基を有する場合に、特に好ましくは、メチル基、フェニル基、メトキシ基が挙げられる。

【0056】

一般式（2）、（4）において、 R_1 ～ R_4 は各々独立して、水素原子、または置換基を表す。

【0057】

R_1 ～ R_4 が置換基を表す場合、その置換基としては、例えば、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ヒドロキシエチル基、メトキシメチル基、トリフルオロメチル基、t-ブチル基等）、シクロアルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、アラルキル基（例えば、ベンジル基、2-フェネチル基等）、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基、p-トリル基、p-クロロフェニル基、メシチル基等）、アルコキシ基（例えば、

エトキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基等)、シアノ基、水酸基、アルケニル基(例えば、ビニル基等)、スチリル基、ハロゲン原子(フッ素原子等)等が挙げられる。これらの基は、更に置換されていてもよい。

【0058】

$R_1 \sim R_4$ が置換基を表す場合、好ましくはアルキル基、アルコキシ基、またはアリール基である。

【0059】

n_a 、 n_b 、 n_c 、 n_d はそれぞれ0～4の整数である。

次いで、連結基である前記一般式(a)～(k)について説明する。

【0060】

前記一般式(a)～(k)において、 $R_{11} \sim R_{14}$ 、 $R_{21} \sim R_{24}$ 、 $R_{31} \sim R_{34}$ はそれぞれ水素原子、または置換基を表し、 $R_{11} \sim R_{14}$ の少なくとも一つ、 $R_{21} \sim R_{24}$ の少なくとも一つ、及び R_{31} 、 R_{33} 、 R_{34} の少なくとも一つは置換基である。 R_{11} と R_{12} 、及び R_{13} と R_{14} が同時に互いに連結して環を形成することはない。 R_{41} 、 R_{42} はそれぞれ置換基であり、互いに縮合して環を形成することなく、 R_{41} と R_{42} の置換基の炭素原子数の総和 n_{r4} は、3以上、9以下である。 R_{51} と R_{52} は置換基を表す。 R_{61} はアルキル基を表す。 X_a は6員、または7員の二価の单環の複素環基を表す。 $R_{71} \sim R_{78}$ 、 $R_{81} \sim R_{88}$ 、 $R_{91} \sim R_{98}$ は、それぞれ水素原子、または置換基を表す。

【0061】

$R_{11} \sim R_{14}$ 、 $R_{21} \sim R_{24}$ 、 $R_{31} \sim R_{34}$ がそれぞれ置換基を表す場合、その置換基は $R_1 \sim R_4$ で述べた置換基と同義である。その置換基の中でも、好ましくは、アルキル基、アリール基、アルコキシ基であり、特に好ましくは、炭素数2以下のアルキル基であり、最も好ましくはメチル基である。

【0062】

このように、連結基がフェニレン基である場合には、無置換の場合より本発明で説明した様な形で置換基が導入された場合が好ましい。これは、置換基効果により電位の変化が見られ、その特性が変化した結果と推察される。

【0063】

R_{41} と R_{42} の置換基としては、例えば、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ヒドロキシエチル基、メトキシメチル基、トリフルオロメチル基、t-ブチル基等）等が挙げられる。

【0064】

R_{51} 、 R_{52} が置換基を表す場合、その置換基は R_1 ～ R_4 で述べた置換基と同義である。好ましくは、アルキル基、または、アリール基である。

【0065】

R_{61} は、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、メトキシメチル基、t-ブチル基等）を表す。

【0066】

X_a は6員、または7員の二価の単環の複素環基を表す。二価の単環の複素環基として具体的には、二価のピリジン基、ピリダジン基、ピリミジン基、トリアジン基等が挙げられる。複素環基は無置換もしくはアルキル基置換であるが、アルキル基が置換基として導入されていた方が好ましい。

【0067】

R_{71} ～ R_{78} 、 R_{81} ～ R_{88} 、 R_{91} ～ R_{98} の置換基としては、例えば、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基等）等が挙げられる。

【0068】

前記一般式（a）～（k）の中で、特に好ましくは一般式（a）～（d）、（h）であり、次いで好ましくは、一般式（i）、（j）である。

【0069】

次いで、連結基である一般式（l）～（o）について説明する。

前記一般式（l）～（o）において、 R_{101} ～ R_{110} はそれぞれ水素原子、または置換基を表し、互いに連結して環を形成することはない。 R_{101} ～ R_{110} のうち、少なくとも一つは置換基である。 R_{111} ～ R_{118} はそれぞれ水素原子、または置換基を表す。 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 はそれぞれ $-C(R_{kl})$ 、または、 $-N=$ のいずれかを表し、少なくとも一つは $-N=$ である。 R_{kl} は水素原子、またはアルキ

ル基である。A₅、A₆、A₇、A₈はそれぞれ-C(R_{k2})、または-N=を表し、X_bは-NR_{k3}、>Si(R_{k4})(R_{k5})のいずれか一つを表す。R_{k2}、R_{k3}、R_{k4}、R_{k5}はそれぞれ水素原子、または置換基である。

【0070】

R₁₀₁～R₁₁₀、R₁₁₁～R₁₁₈が置換基を表す場合、例えば、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、等）が挙げられる。

【0071】

R_{k2}、R_{k3}、R_{k4}、R_{k5}が置換基を表す場合、その置換基は前記R₁～R₄で述べた置換基と同義であり、好ましくは、アルキル基、またはアリール基である。一般式（1）～（o）のなかで、好ましくは一般式（1）または（m）である。

【0072】

本発明に係る一般式（H1）～（H4）で表される化合物について説明する。前記一般式（H1）において、L₁は芳香族環を有する鎖状アルキレン基を表す。鎖状アルキレン基として具体的には、メチレン、エチレン、ジメチルメチレン、ジエチルメチレン等の基が挙げられる。好ましくは、ジメチルメチレン基である。アルキレン基には、フッ素原子が含まれていても良い。鎖状アルキレン基に含まれる芳香族環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナンスレン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、キノリン環等が挙げられるが、好ましくはベンゼン環である。

【0073】

一般式（H2）において、L₂はフッ素原子を少なくとも一つ含有するアルキレン基を表す。具体的には、ジ（トリフルオロメチル）メチレン基、ジ（1,1,1-トリフルオロエチル）メチレン基等が挙げられる。

【0074】

一般式（H3）において、R_{h1}、R_{h2}、R_{h3}、R_{h4}は置換基を表す。具体的に例えば、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基等）、トリフルオロメチル基、シクロアルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、アラルキル基（例えば、ベンジル基、2-フェネチ

ル基等)、アルコキシ基(例えば、エトキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等)、ハロゲン原子(フッ素原子等)等が挙げられる。好ましくは、メチル基、トリフルオロメチル基である。

【0075】

一般式(H4)において、R_{h5}、R_{h6}はそれぞれ置換基であり、その少なくとも一つは—(C R₀₁R₀₂)_p—C F₃である。R_{h5}、R_{h6}が置換基を表す場合、その置換基は前記R₁～R₄で述べたものと同義である。pは0以上の整数、R₀₁、R₀₂は水素原子、または、フッ素原子を表す。

【0076】

一般式(H1)～(H4)において、A r₃～A r₁₁は2価の芳香族炭化水素環基、または芳香族複素環基を表す。具体的には、前記一般式(2)、(4)におけるものと同義である。

【0077】

一般式(H1)～(H4)において、R₅～R₂₀はそれぞれ水素原子または置換基を表す。具体的には、前記一般式(2)、(4)におけるR₁～R₄と同義である。m a、m b、m c、m d、m e、m f、m g、m h、m i、m j、m k、m l、m m、m n、m o、m pはそれぞれ0～4の整数を表す。

【0078】

本発明に係る一般式(I1)～(I4)、(J1)、(J2)で表される化合物について説明する。

【0079】

一般式(I1)、(I2)、(I3)、(J1)、(J2)において、R_{i1}～R_{i16}、R_{j1}～R_{j12}は、それぞれ水素原子または置換基を表す。置換基を表す場合、具体的には、例えばアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基等)、トリフルオロメチル基、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アラルキル基(例えば、ベンジル基、2-フェニル基等)、アルコキシ基(例えば、エトキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等)、ハロゲン原子(フッ素原子等)等が挙げられる。好ましくは水素原子、アルキル基である。アルキル基の中で最も好ましくはメチル基であ

る。

【0080】

一般式（I1）、（I2）、（I3）、（J1）、（J2）において、R₂₁～R₄₀はそれぞれ水素原子または置換基を表す。具体的には、前記一般式（2）、（4）におけるR₁～R₄と同義である。i a、i b、i c、i d、i e、i f、i g、i h、i i、i j、i k、i l、j a、j b、j c、j d、j e、j f、j g、j hはそれぞれ0～4の整数を表す。

【0081】

請求項9は、有機エレクトロルミネッセンス素子に前記一般式（A）で表される化合物を含有することが特徴である。

【0082】

本発明者らの検討の結果、カルバゾール誘導体の特徴を最大限に發揮し、青色で高輝度、長寿命を達成するためには、連結基としてアルキレンジョイントである場合、その立体的な嵩高さが要求されるが、連結基の炭素原子が4級炭素原子の場合、その置換基は立体的に特定の範囲にある必要がある。具体的には、R₀₀₁とR₀₀₂のそれぞれのファンデルワールス体積の和が60～280Å³である。この範囲から外れると、いずれの場合も、有機EL素子としての性能が不十分となる。

【0083】

この原因については不明であるが、ファンデルワールス体積が60Å³未満の場合、分子間の相互作用が強くなり、ファンデルワールス体積が280Å³より大きくなると、分子の回転角が抑制されることにより自由度が低下し結晶性が高まり、分子自体のアモルファス性が低下するためと考えられる。このように、本発明の化合物は、カルバゾール誘導体を立体的な観点で最適化したものであり、それにより高輝度と長寿命を達成するに至ったものである。

【0084】

本発明でいうファンデルワールス体積とは、アクセルリス社製分子シミュレーションソフトCerius²を用いて求められるパラメーターである。D r e i d i n g Force Fieldを用いて、MM計算で分子構造を最適化して

、Connolly Surfaceを用いて求めたVolume値と定義する。

【0085】

一般式（A）で表される化合物について説明する。

一般式（A）において、R₀₀₁、R₀₀₂は、それぞれ独立に置換基を表し、R₀₀₁とR₀₀₂のそれぞれのファンデルワールス体積の和は60～280Å³である。R₀₀₁とR₀₀₂が互いに縮合して環を形成することはない。Ar₃₀、Ar₃₁は2価の芳香族炭化水素環基、または芳香族複素環基を表す。R₇₂、R₇₃、R₇₄、R₇₅は、各々独立に水素原子、もしくは置換基を表し、r₁、r₂、r₃、r₄は、各々独立に0～4の整数を表す。xは1以上の整数を表す。xとして好ましくは1または2である。

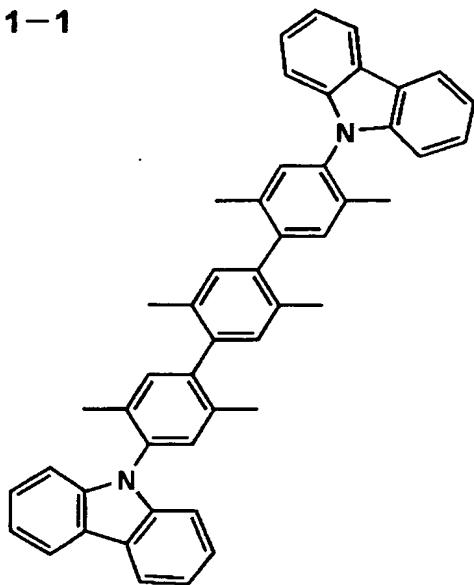
【0086】

以下に、本発明の化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

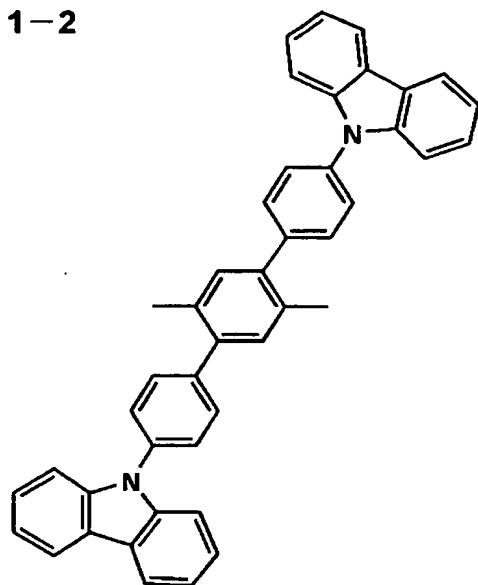
【0087】

【化13】

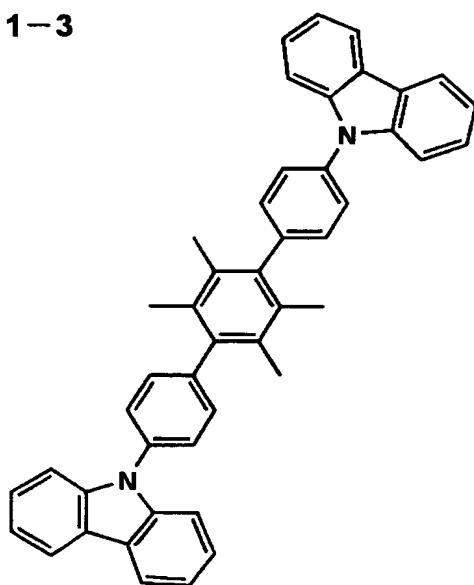
1-1



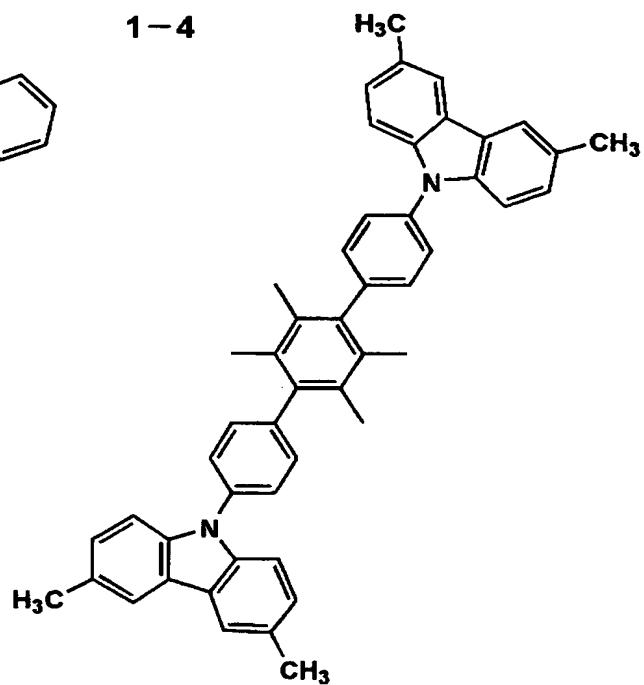
1-2



1-3

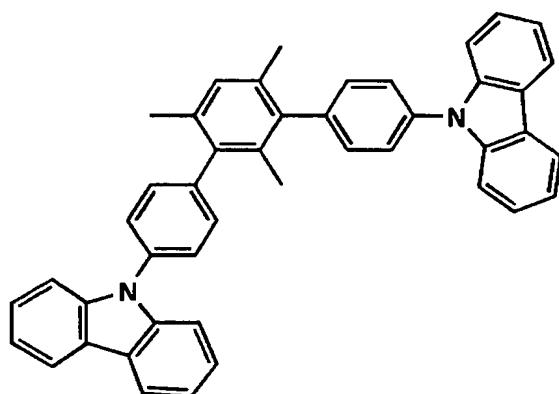
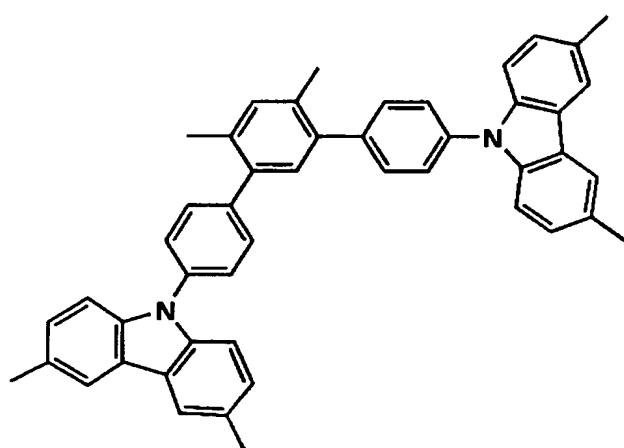
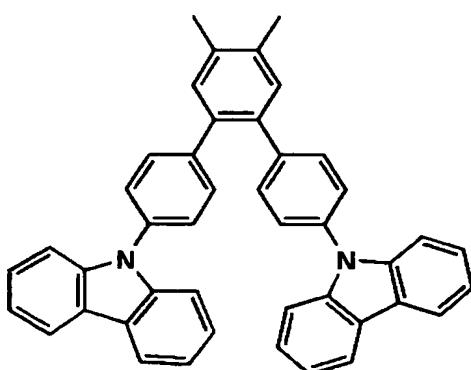


1-4



【0088】

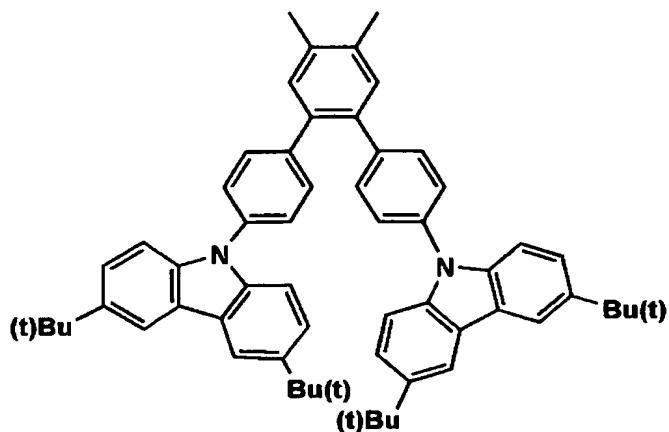
【化14】

1-5**1-6****1-7**

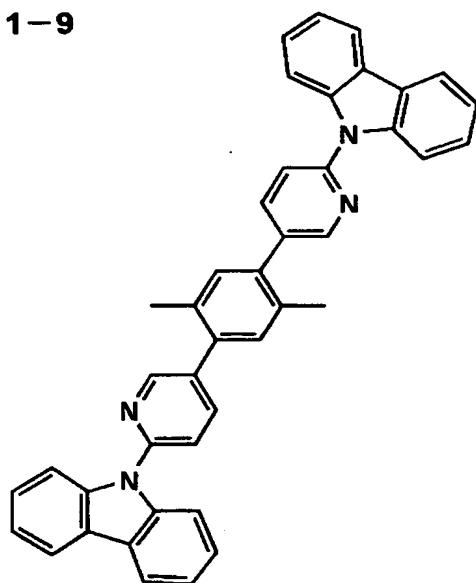
【0089】

【化15】

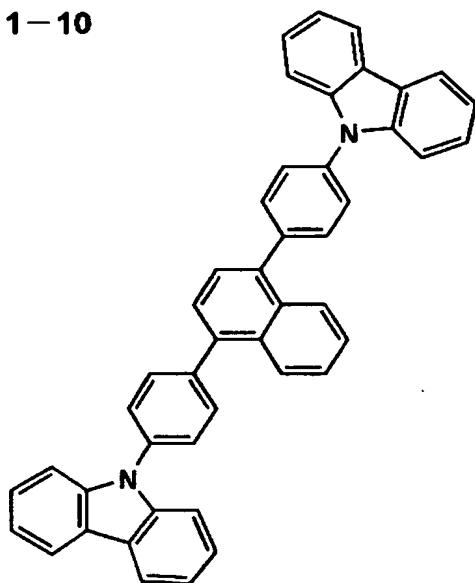
1-8



1-9



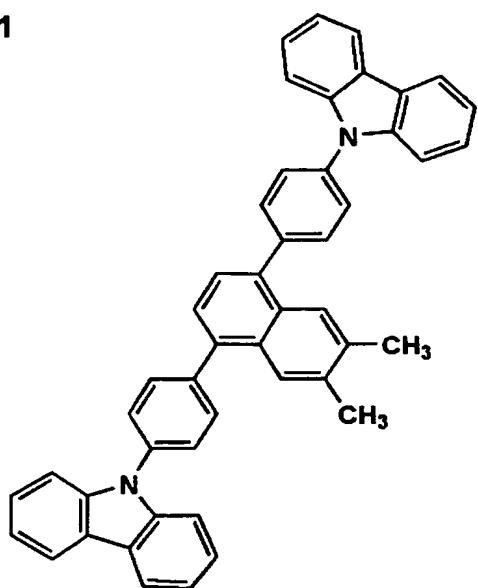
1-10



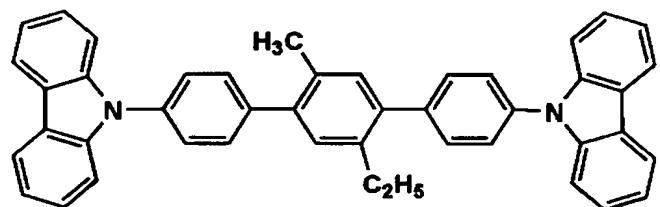
【0090】

【化16】

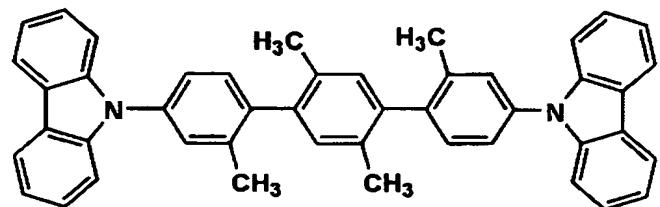
1-11



1-12



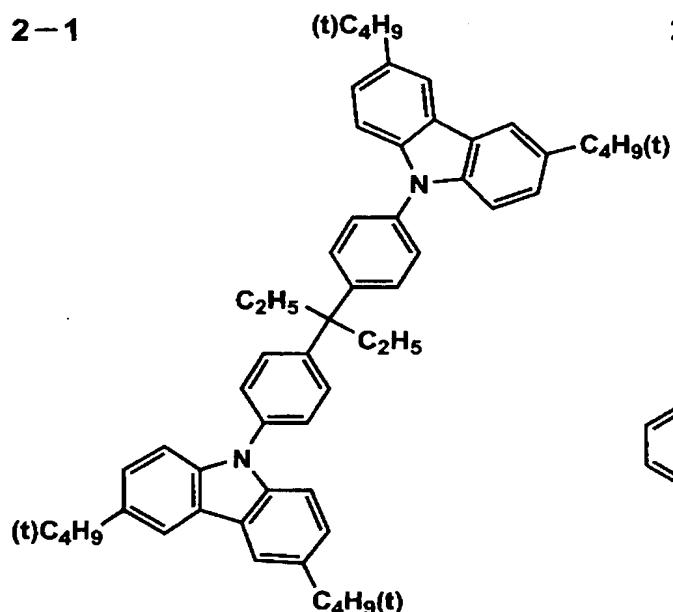
1-13



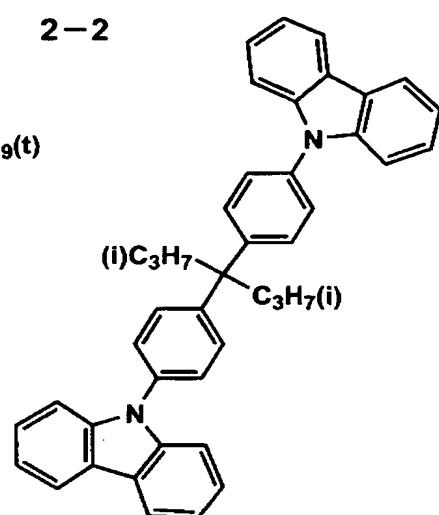
【0091】

【化17】

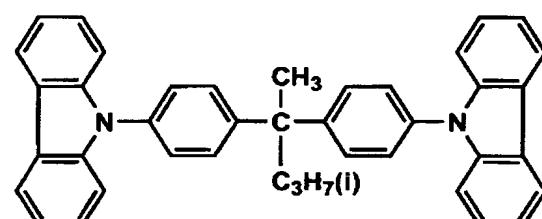
2-1



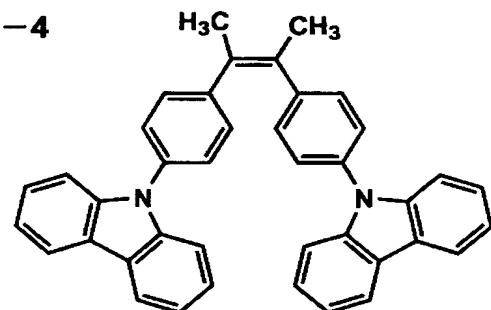
2-2



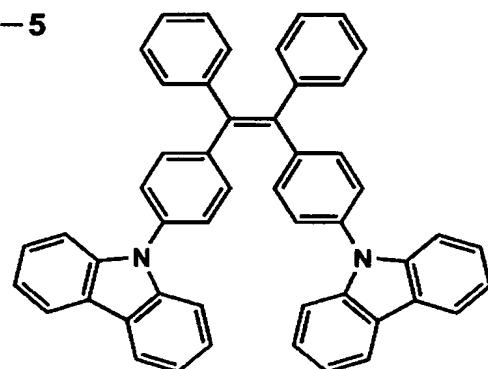
2-3



2-4



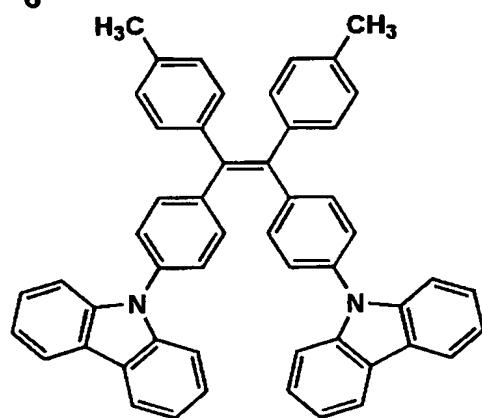
2-5



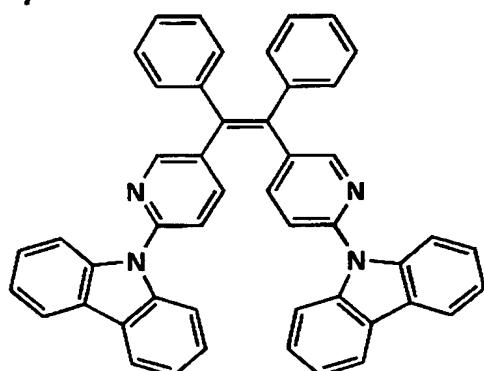
【0092】

【化18】

2-6



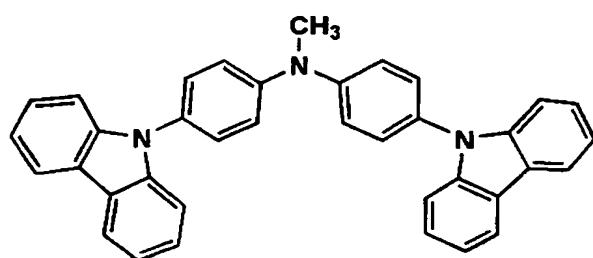
2-7



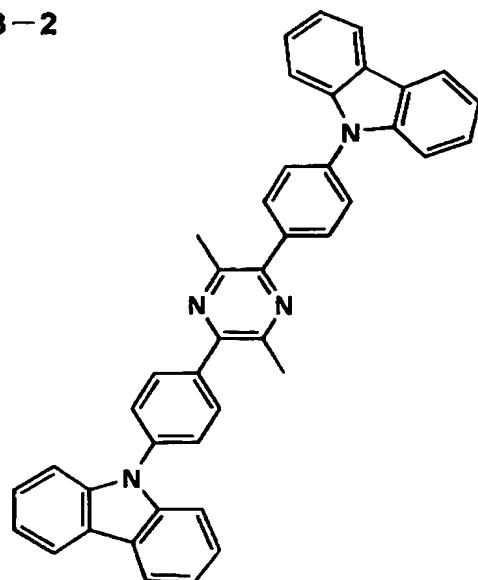
【0093】

【化19】

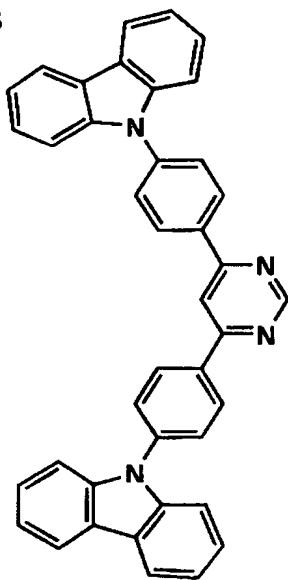
3-1



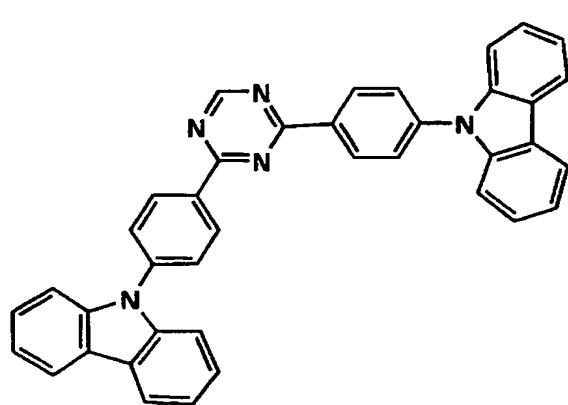
3-2



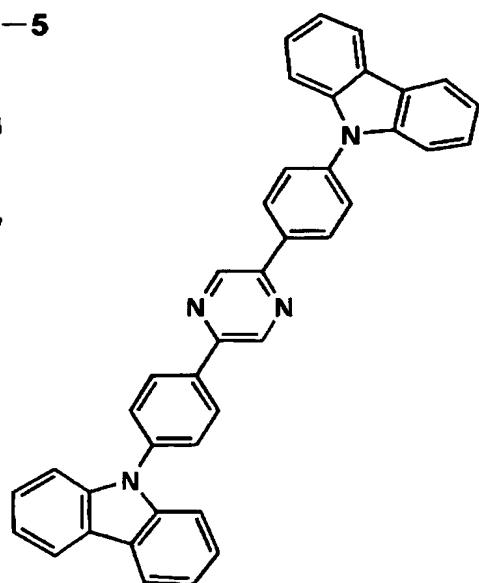
3-3



3-4



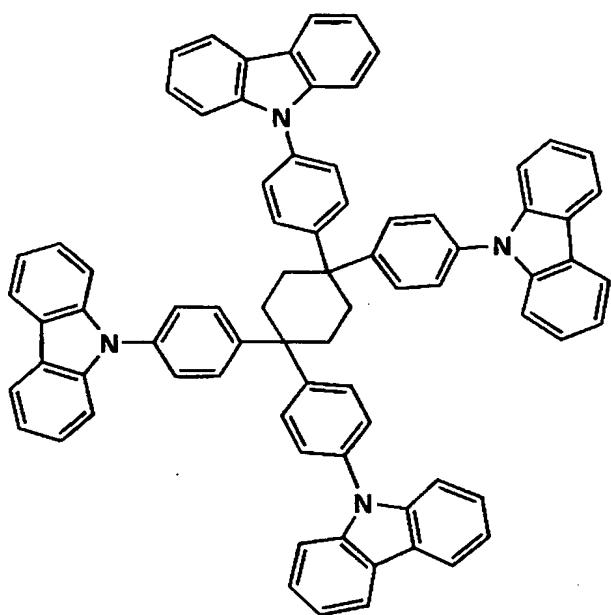
3-5



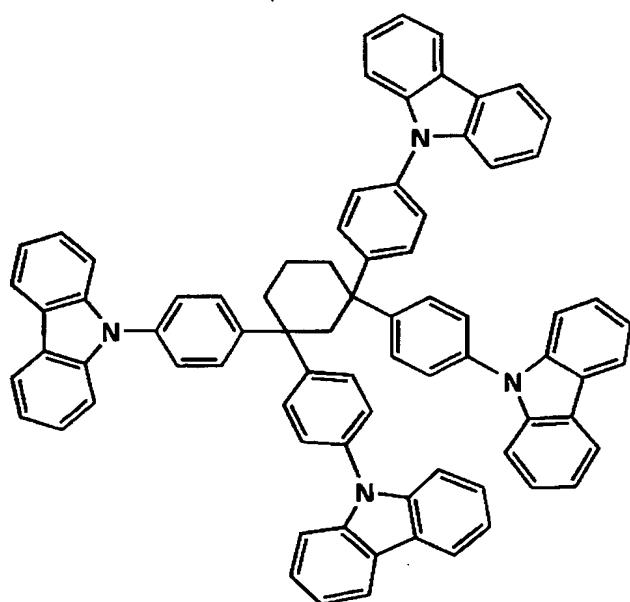
【0094】

【化20】

4-1



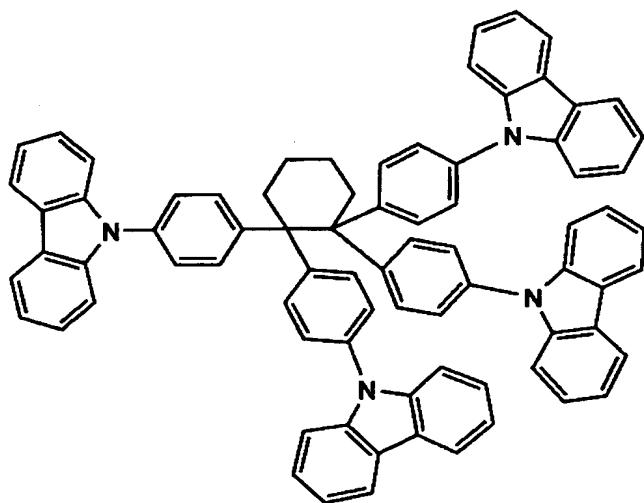
4-2



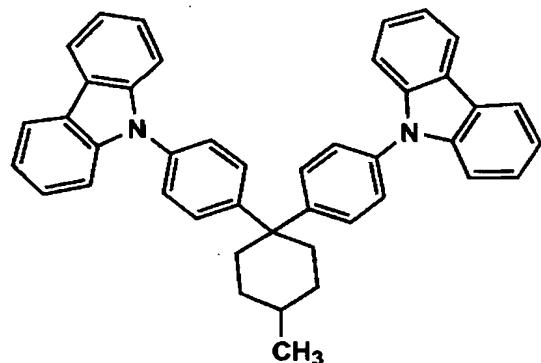
【0095】

【化21】

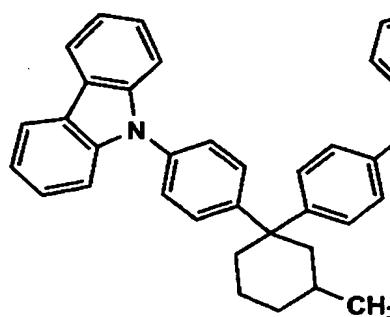
4-3



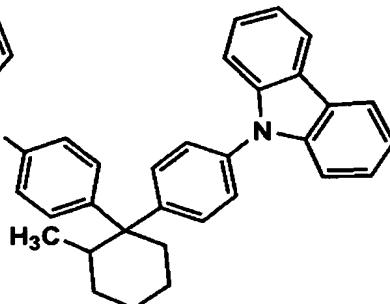
4-4



4-5



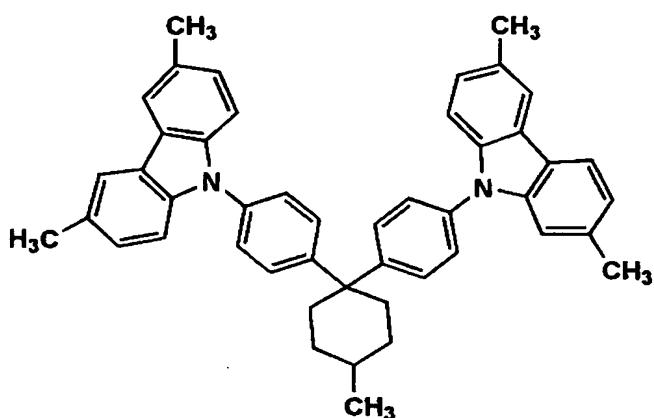
4-6



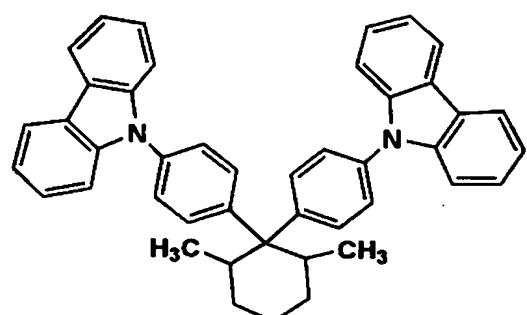
【0096】

【化22】

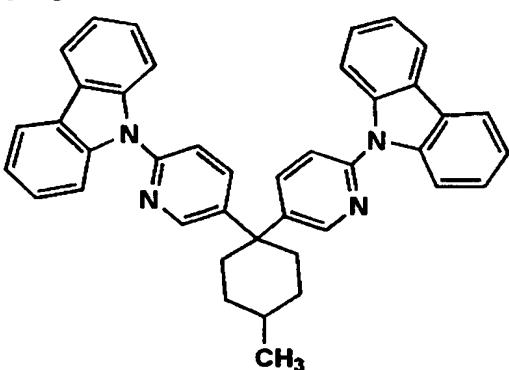
4-7



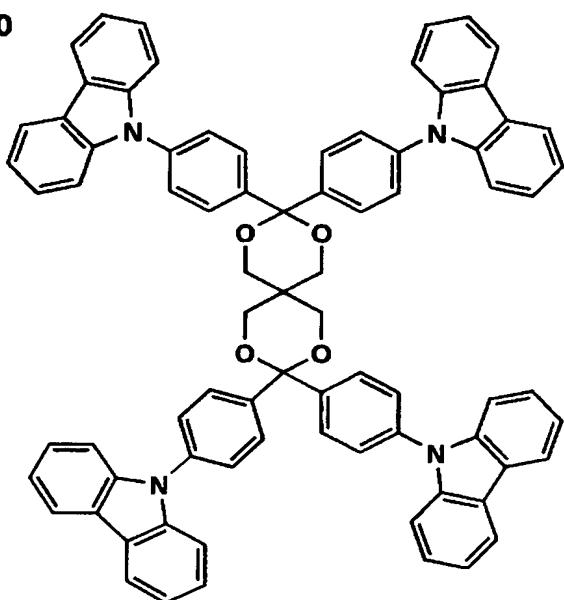
4-8



4-9



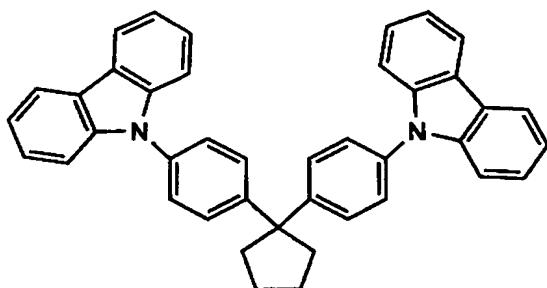
4-10



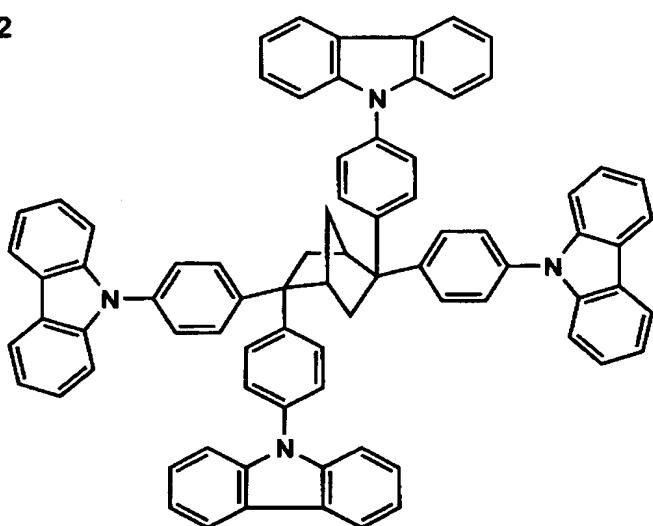
【0097】

【化23】

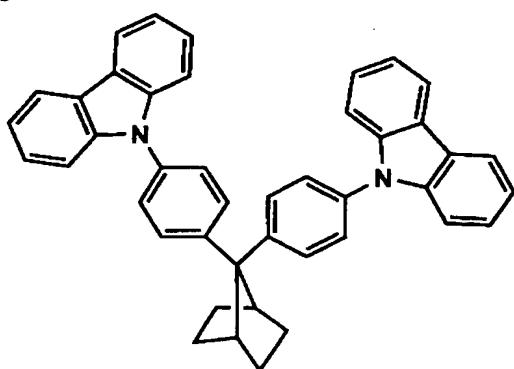
4-11



4-12

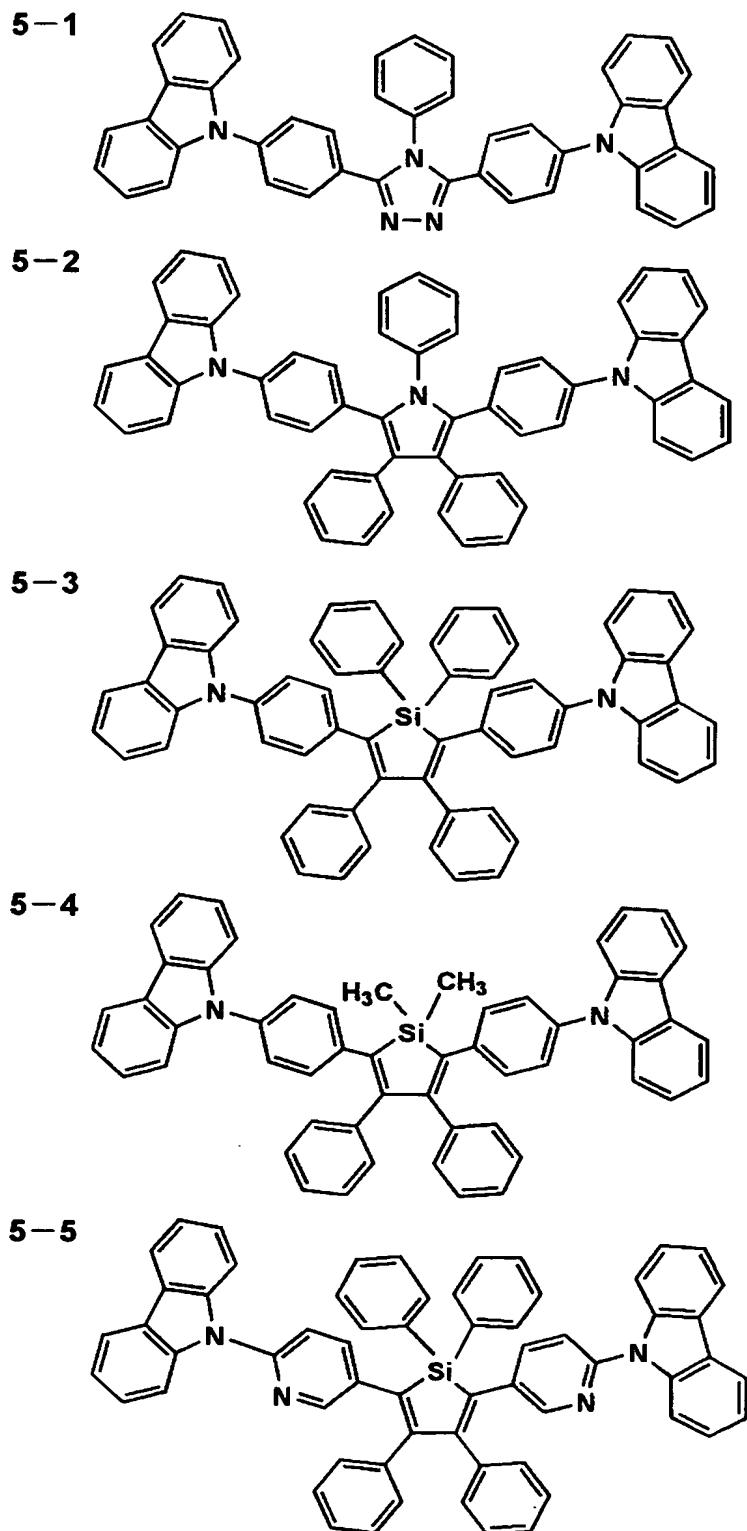


4-13



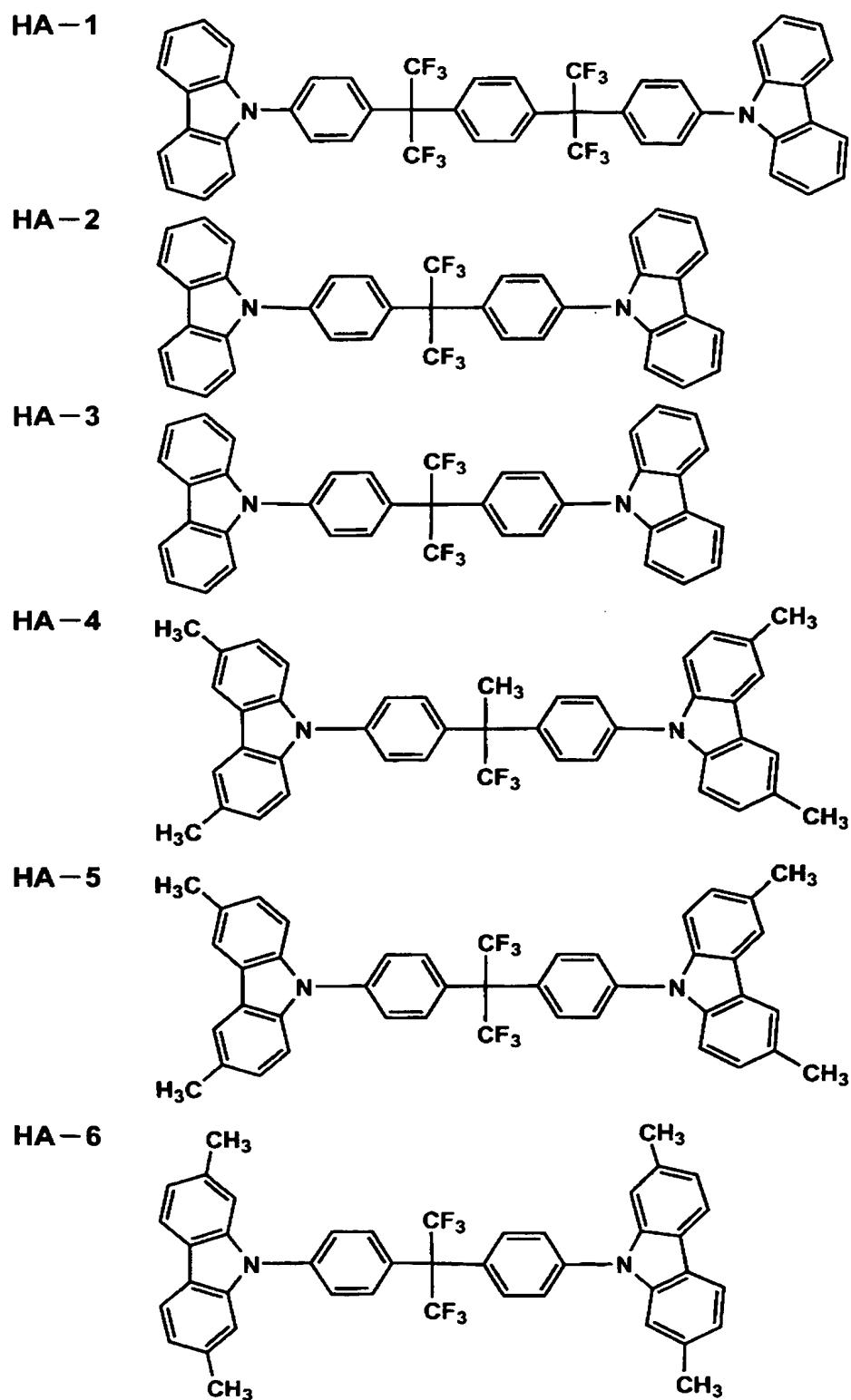
【0098】

【化24】



【0099】

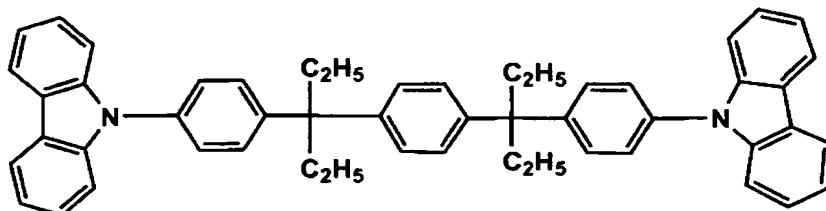
【化25】



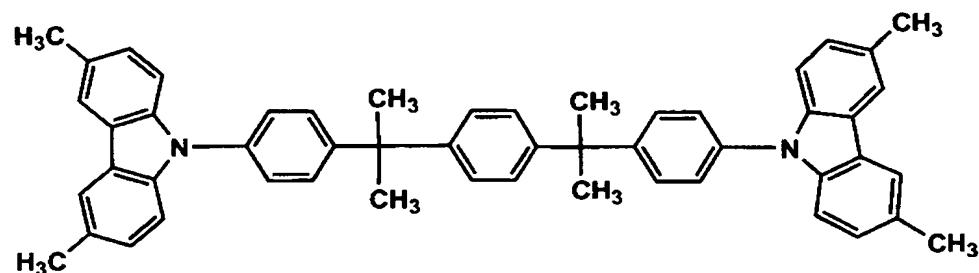
【0100】

【化26】

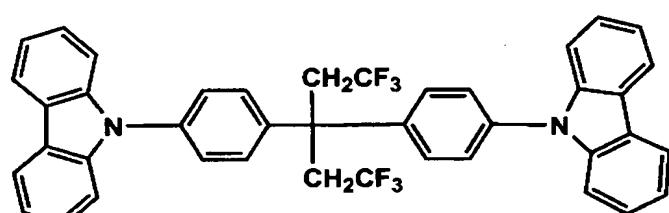
HA-7



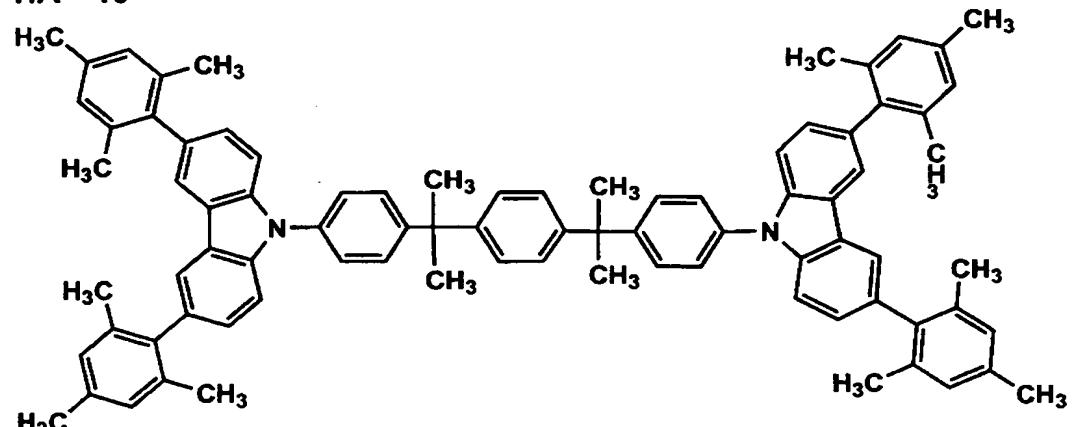
HA-8



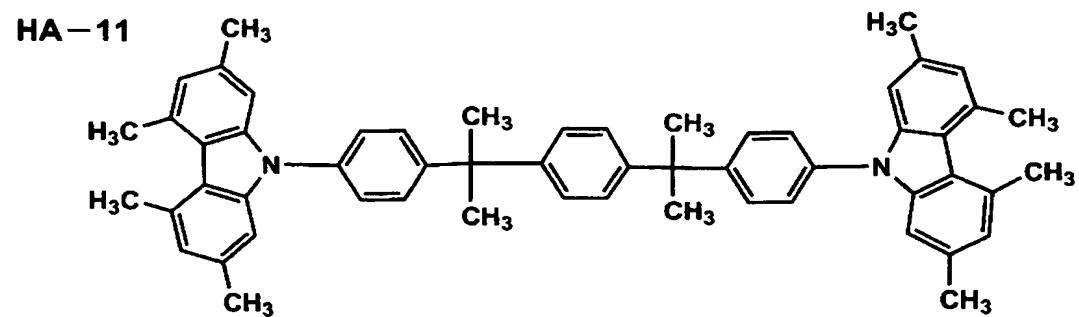
HA-9



HA-10



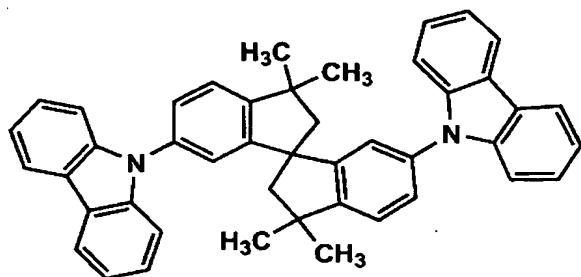
HA-11



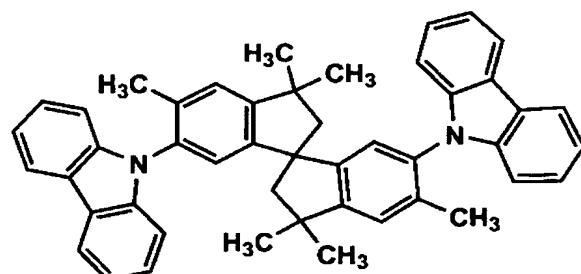
【0101】

【化27】

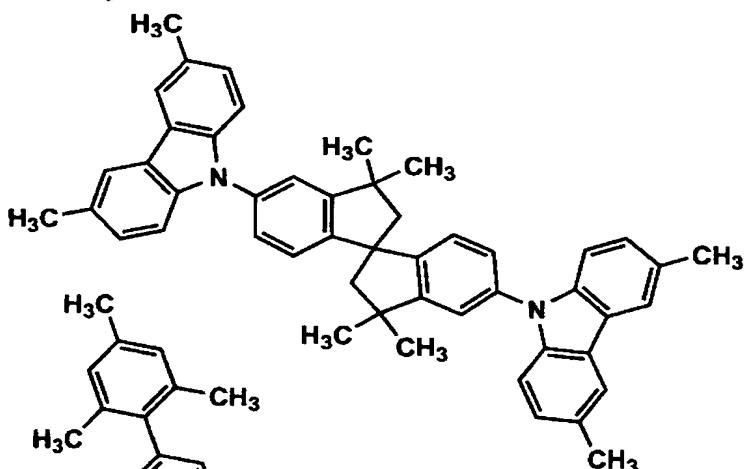
IA-1



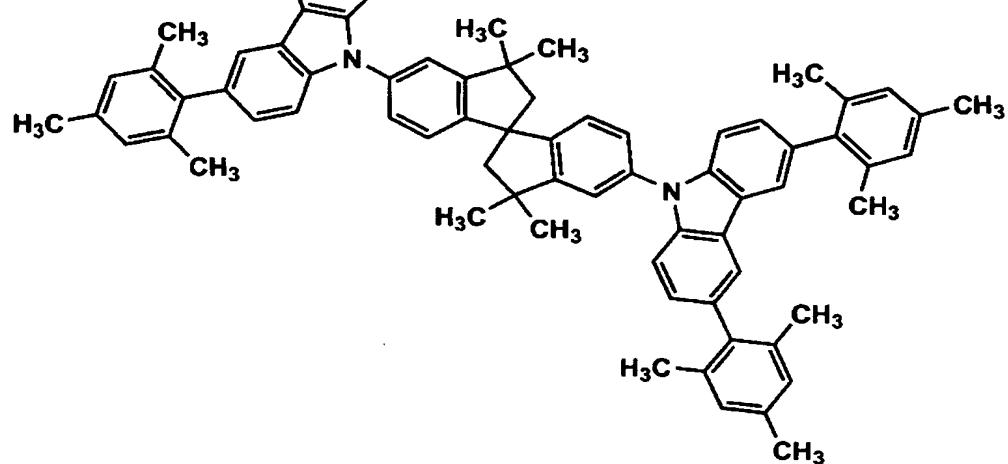
IA-2



IA-3



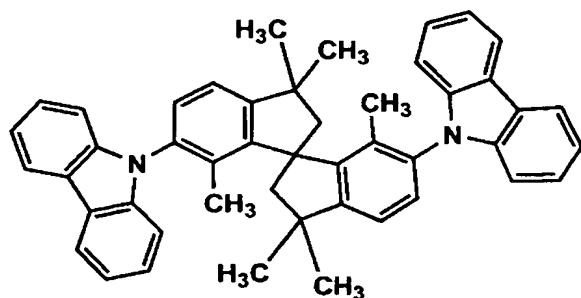
IA-4



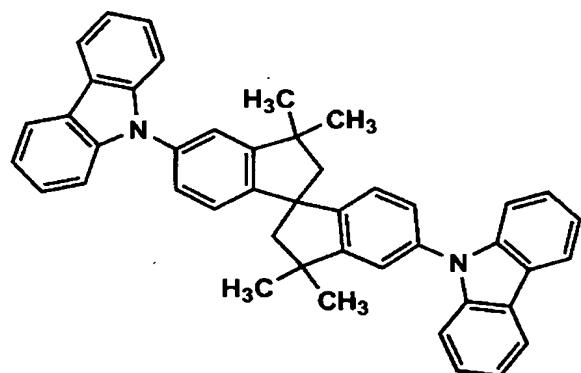
【0102】

【化28】

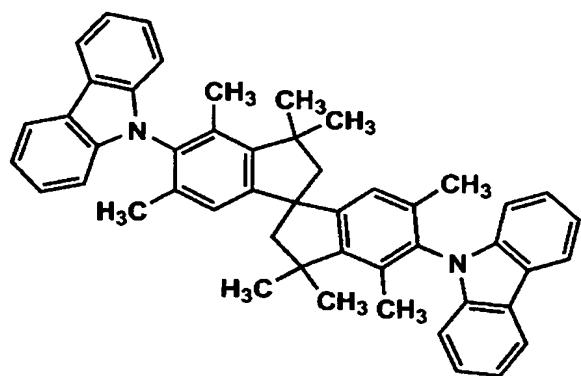
IA-5



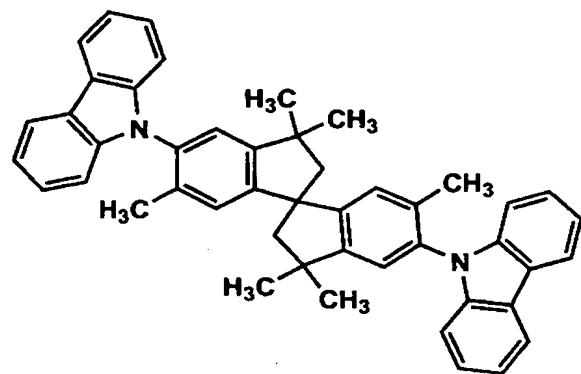
IA-6



IA-7



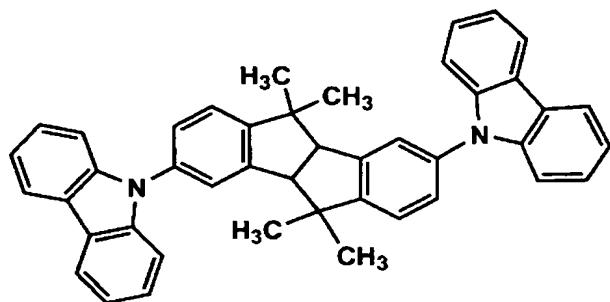
IA-8



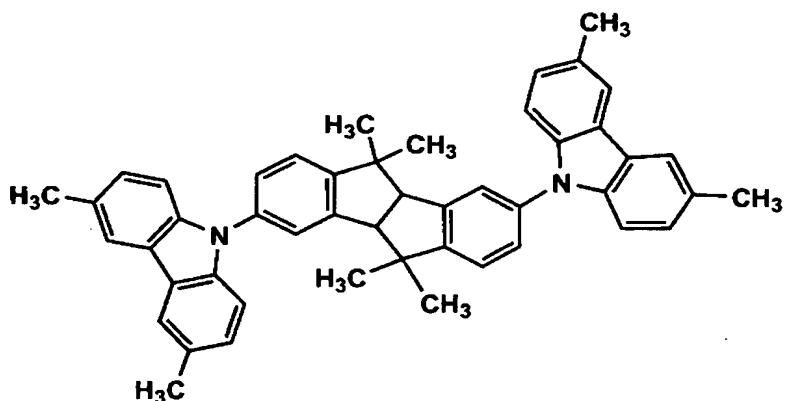
【0103】

【化29】

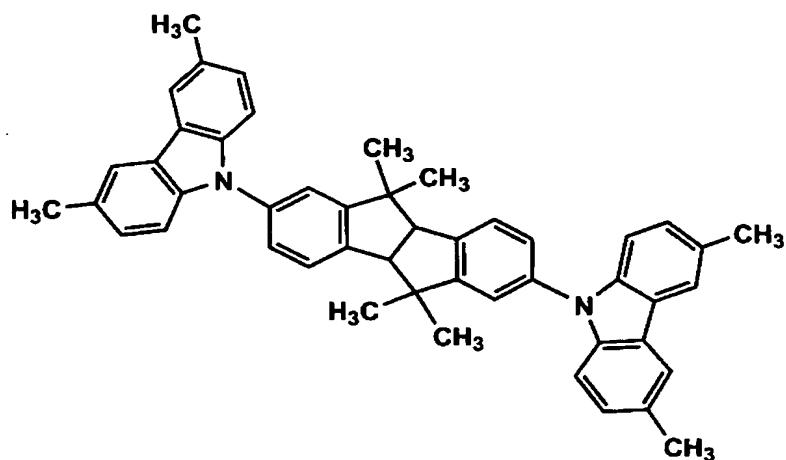
IA-9



IA-10



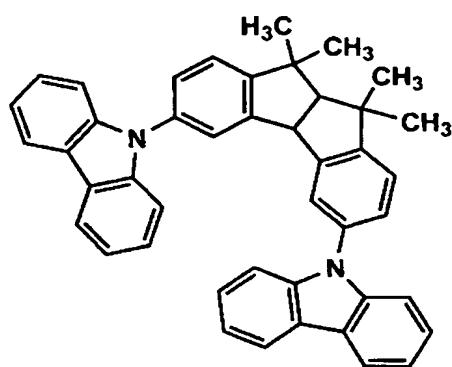
IA-11



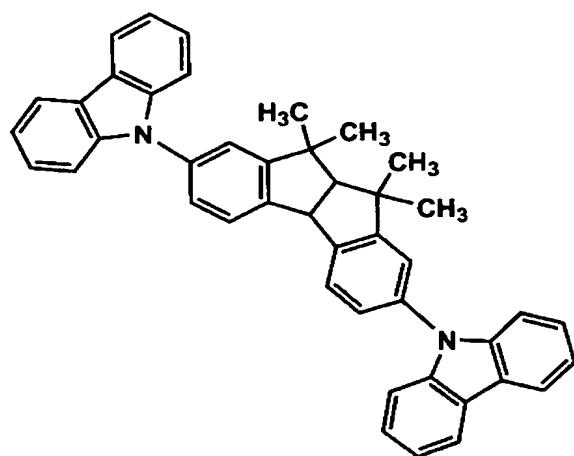
【0104】

【化30】

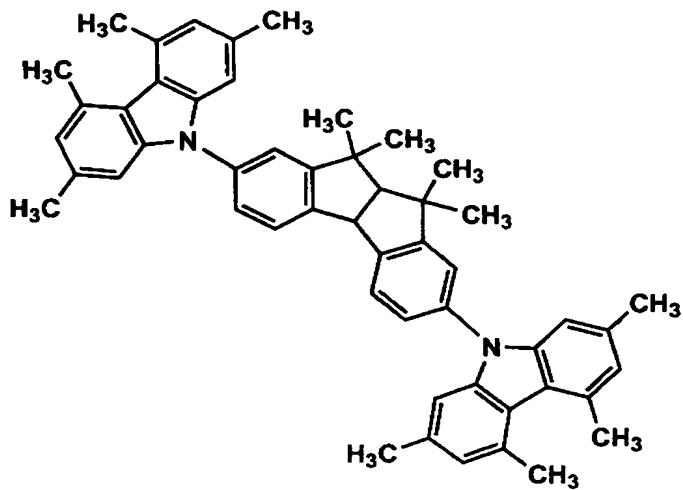
IA-12



IA-13



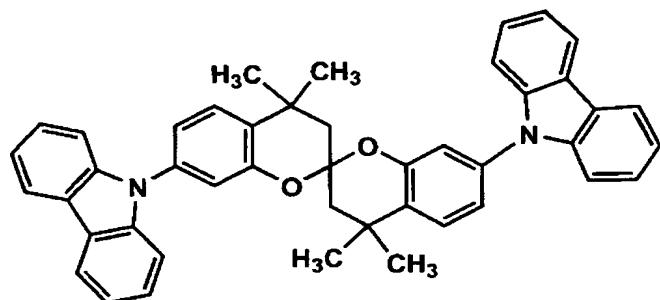
IA-14



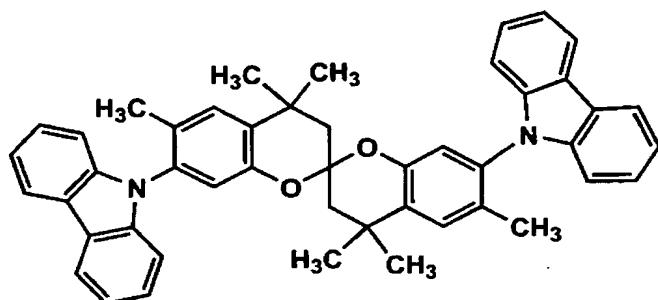
【0105】

【化31】

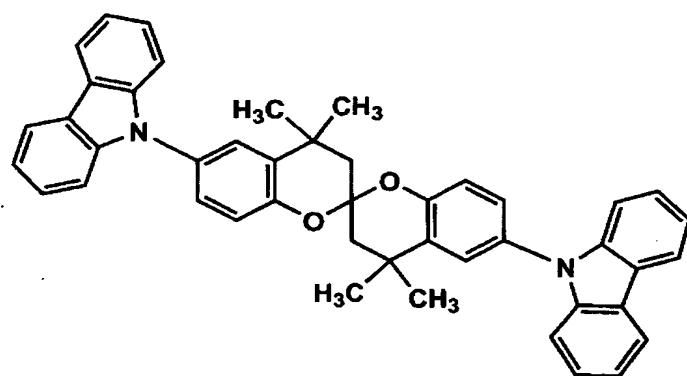
JA-1



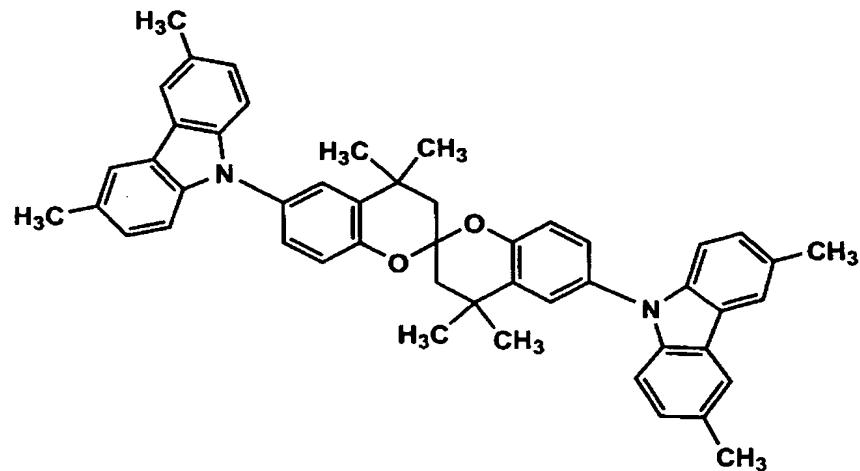
JA-2



JA-3



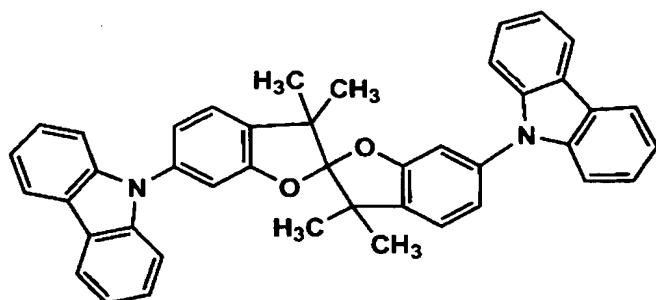
JA-4



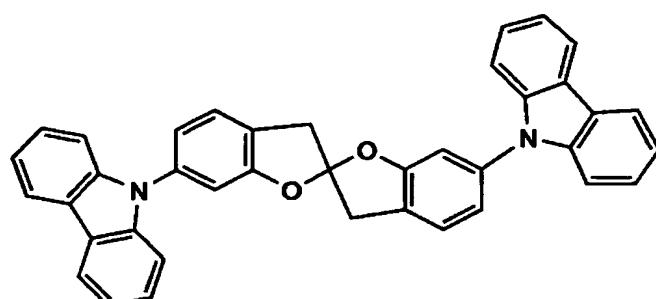
【0106】

【化32】

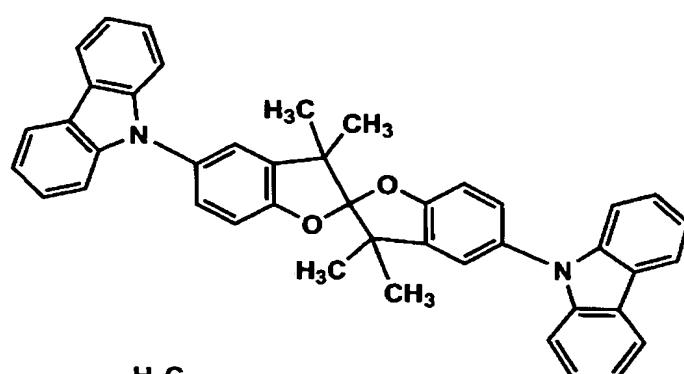
JA-5



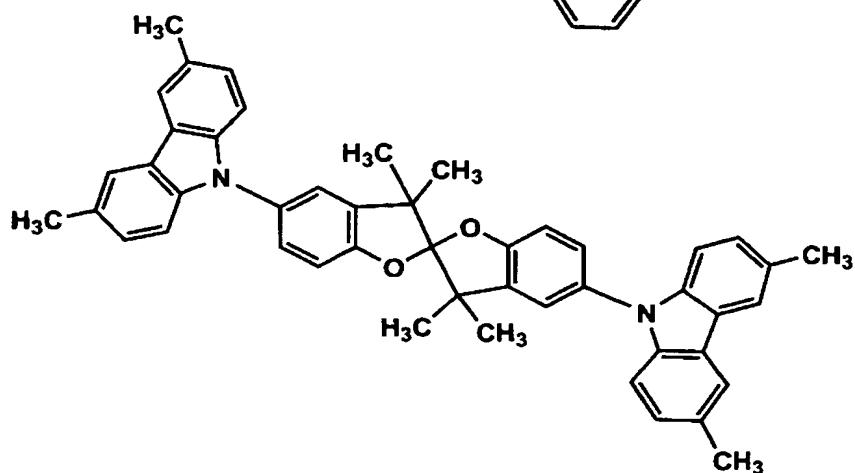
JA-6



JA-7



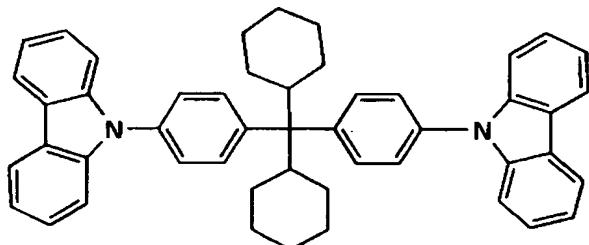
JA-8



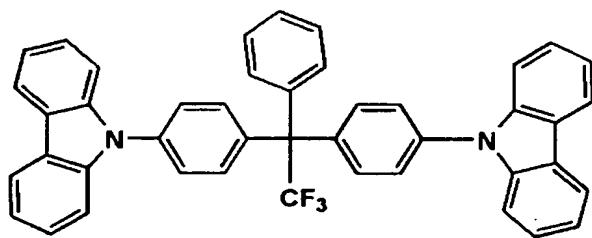
【0107】

【化33】

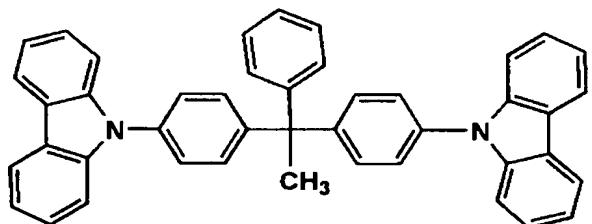
HC1



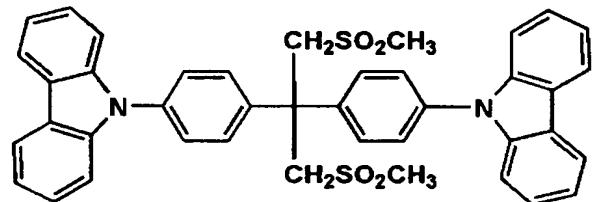
HC2



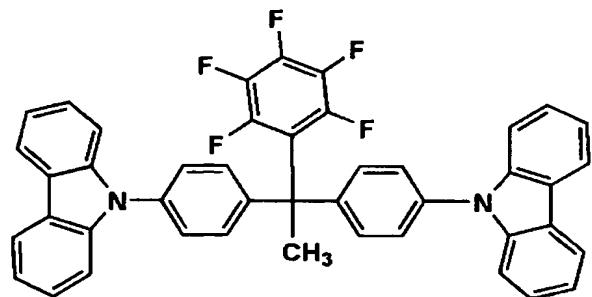
HC3



HC4



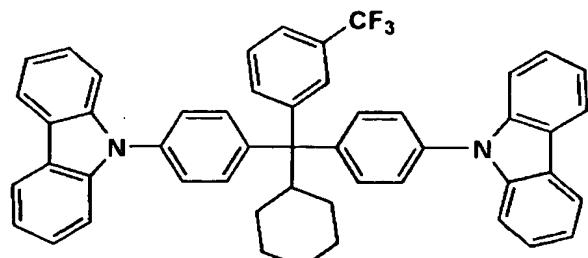
HC5



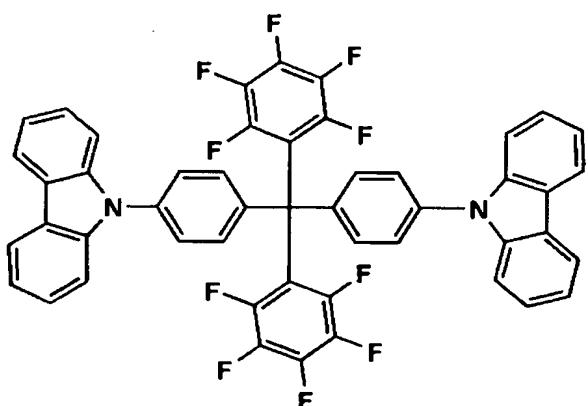
【0108】

【化34】

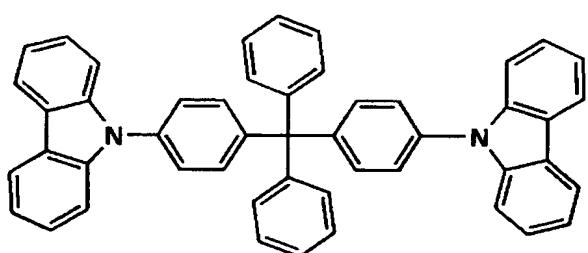
HC6



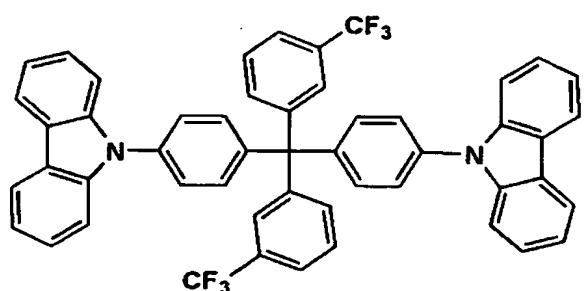
HC7



HC8



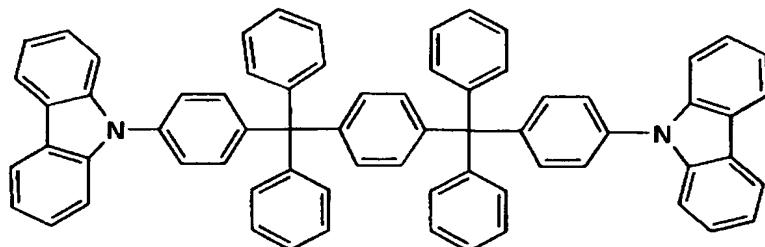
HC9



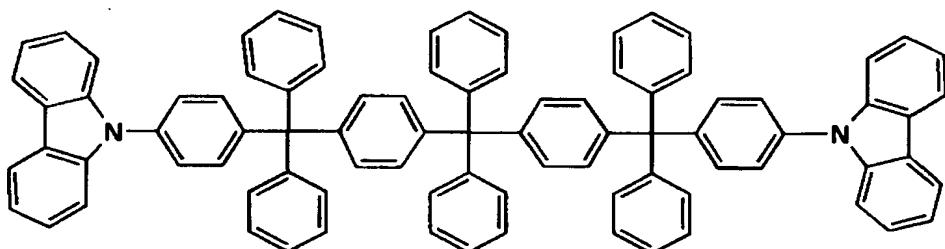
【0109】

【化35】

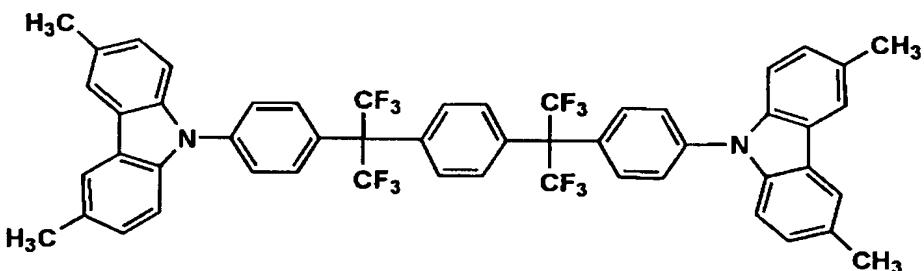
HC10



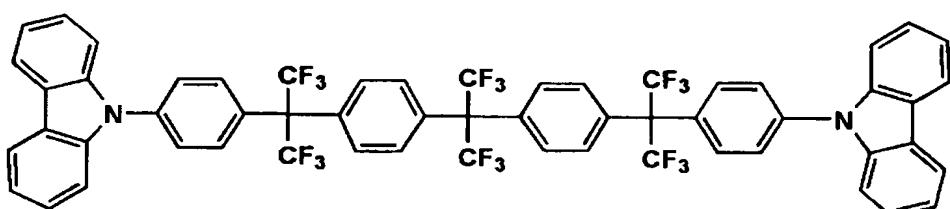
HC11



HC12



HC13



【0110】

次いで、本発明に係る上記化合物の代表的な合成例を以下に示す。その他の化合物についても同様の方法により製造することができる。

【0111】

(合成例1：例示化合物1-2の合成)

1-ブロモ-4-ヨードベンゼンを50gと、カルバゾールを24gと、銅粉を0.6gと、炭酸カリウムを19gとをジメチルホルムアミドに添加し、11時間加熱還流した。反応終了後、有機層を抽出し、カラム精製を行った。精製後

の化合物をアセトニトリルで再結晶させると、白色の化合物（A）を3.3 g得た（収率72%）。化合物（A）の8 gを、脱水テトラヒドロフラン100 mlに溶解し、ドライアイスで-70℃に保った。ブチルリチウム-n-ヘキサン溶液を24 ml添加し、1時間攪拌後、トリメトキシボラン6.0 mlを脱水テトラヒドロフラン20 mlに溶解し添加し、一昼夜室温で攪拌した。その後、10%硫酸を添加し、1時間攪拌した。溶媒を留去した後、アセトニトリルを20 ml添加した後、ろ過及びろ取して化合物（B）を4.5 g得た。化合物（B）の3.0 gと化合物（C）1.2 gとを脱水テトラヒドロフラン200 mlに溶解し、炭酸ナトリウムとパラジウム触媒を使用して、20時間加熱攪拌した。反応終了後、酢酸エチルと水を加えて有機層を抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去してからカラムクロマトグラフィーで精製した後、トルエンで再結晶し、例示化合物1-2を1.2 g得た（収率45%）。

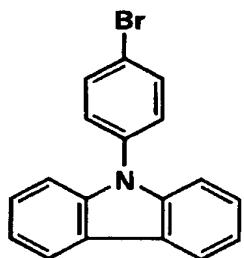
【0112】

NMRスペクトル、マススペクトルにより例示化合物1-2であることを確認した。融点は320~321℃であった。

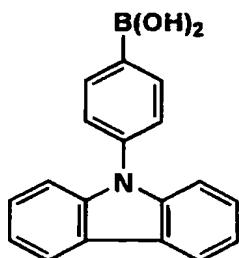
【0113】

【化36】

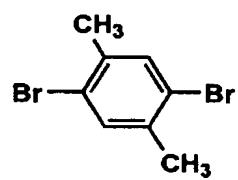
化合物(A)



化合物(B)



化合物(C)



【0114】

(合成例2：例示化合物4-4の合成)

4-メチルシクロヘキサンの20 gとアニリンの38 gとを、濃塩酸中で40時間加熱還流した。反応液を中和した後、反応液に酢酸エチル及び水を加えて

有機層を抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去してからカラムクロマトグラフィーで精製してアミン化合物を3.1 g得た。該アミン化合物をサンドマイヤー反応により、プロモ体とした。該プロモ体1.1 gとカルバゾールとを、酢酸パラジウムとトリ-tert-ブチルホスフィンを触媒として、キレン溶媒中で、塩基として炭酸カリウムを使用して8時間加熱攪拌した。反応終了後、酢酸エチルとテトラヒドロフランと水を加えて有機層を抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去してからカラムクロマトグラフィーで精製した後、トルエンで再結晶し、例示化合物4-4を1.2 g得た（収率75%）。NMRスペクトル、マススペクトルにより、例示化合物4-4であることを確認した。

【0115】

（合成例3：例示化合物HA-1の合成）

下記ジアミン2.6 g、2,2'-ジブロモビフェニル5.1 g、ビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム0.45 g、トリ-tert-ブチルホスフィン0.85 g、ナトリウムtert-ブトキシド3.4 gを、トルエン60 ml中に分散し、窒素雰囲気下において8時間、還流温度にて攪拌した。得られた反応混合物にトルエンと水を加えて有機層を分離し、これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した後、さらにトルエンから再結晶して、例示化合物HA-1の微褐色結晶を1.7 g得た。（収率32%）

【0116】

【化37】

ジアミン



【0117】

（合成例4：例示化合物IA-1の合成）

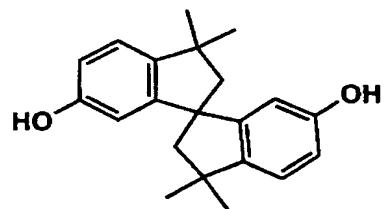
下記ビスフェノール2 g、2臭化トリホスホリル5.0 gを、窒素雰囲気下に

おいて5時間、320℃で加熱した。得られた反応液に酢酸エチルと水を加えて有機層を分離し、これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記ジブロモ体を1.4g得た。ジブロモ体1.4gとカルバゾール1.0gを酢酸パラジウムとトリ-tert-ブチルホスフィンを触媒として、塩基としてナトリウム-tert-ブトキシドをキシレン50mlに分散し、窒素雰囲気下において9時間、還流温度にて攪拌した。得られた反応混合物にトルエンと水を加えて有機層を分離し、これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した後、さらにトルエンから再結晶して、例示化合物IA-1の微褐色結晶を0.8g得た。(収率42%)

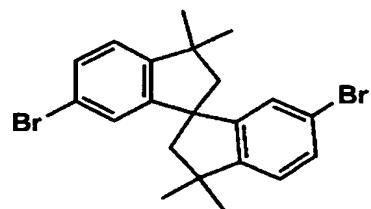
【0118】

【化38】

ビスフェノール



ジブロモ体



【0119】

本発明において、スチリル化合物、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ボロン誘導体の少なくとも一種の化合物で構成される正孔阻止層を、発光層と陰極の間に設けることは有効である。

【0120】

正孔阻止層は、正孔輸送層から移動してくる正孔を陰極に到達するのを阻止する役割と、陰極から注入された電子を効率よく発光層の方向に輸送することができる化合物により形成される。正孔阻止層を構成する材料に求められる物性としては、電子移動度が高く正孔移動度が低いこと、及び正孔を効率的に発光層内に閉じこめるために、発光層のイオン化ポテンシャルより大きいイオン化ポテンシャルの値を有するか、発光層のバンドギャップより大きいバンドギャップを有す

ることが好ましい。正孔阻止層は、正孔と電子を発光層内に閉じこめて、発光効率を向上させる機能を有する。このような条件を満たす正孔阻止層材料として好ましくは、前記一般式（5）～（8）で表される化合物が挙げられる。

【0121】

前記一般式（5）～（8）において、 $R_{a1} \sim R_{a3}$ 、 $R_{b1} \sim R_{b4}$ 、 $R_c 1$ 、 $R_c 2$ は、それぞれアルキル基、アリール基、または複素環基を表し、 $A_{ra} \sim A_{rc}$ は、それぞれアリール基または複素環基を表す。アルキル基、アリール基としては、具体的には前記 $R_1 \sim R_4$ の説明したものと同義である。また、複素環基としては、具体的には、ピロリル基、ピリジル基、フリル基、チエニル基等が挙げられる。

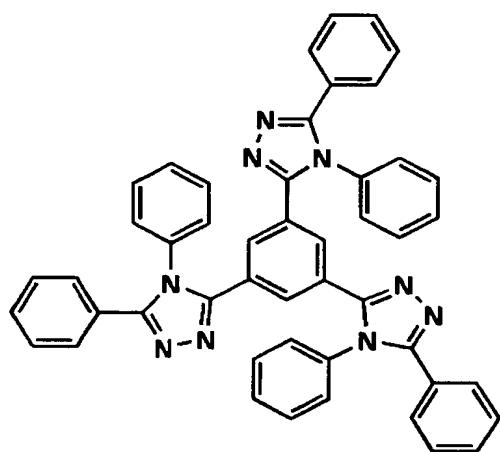
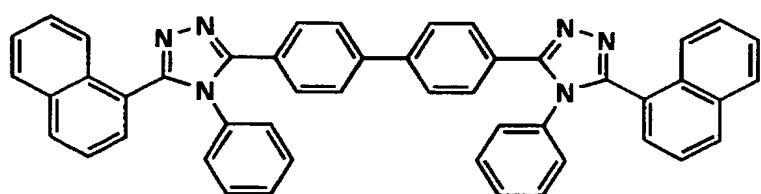
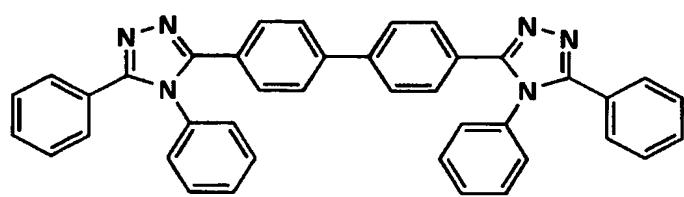
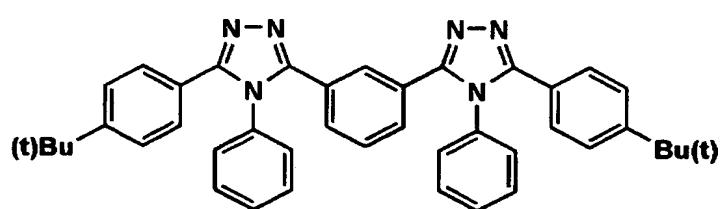
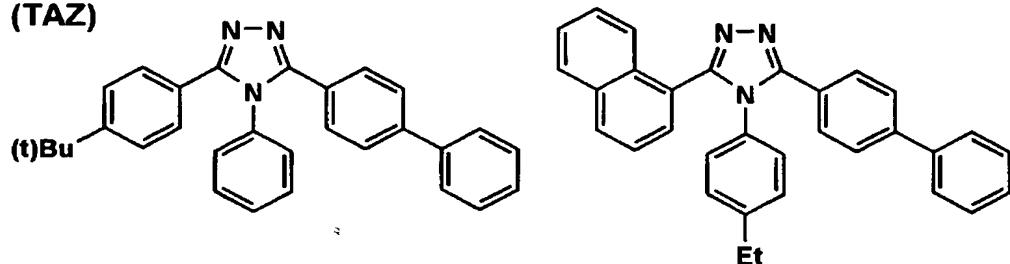
【0122】

以下、一般式（5）～（8）で表される化合物の具体例を以下に列挙するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0123】

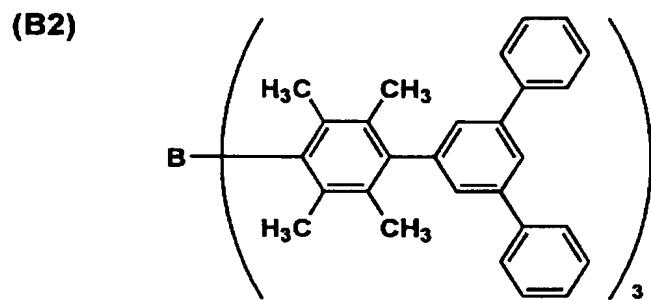
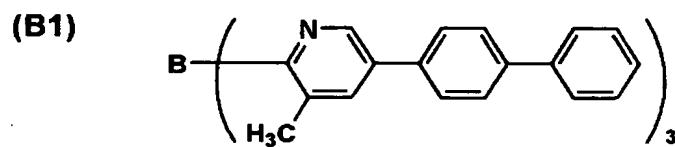
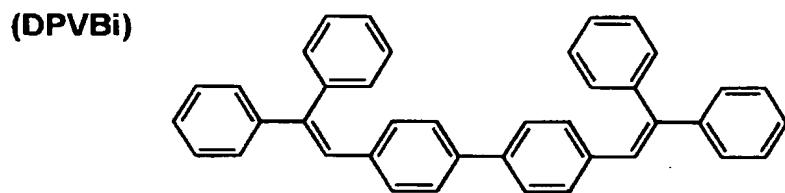
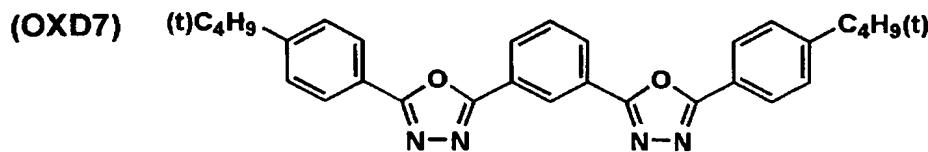
【化39】

(TAZ)



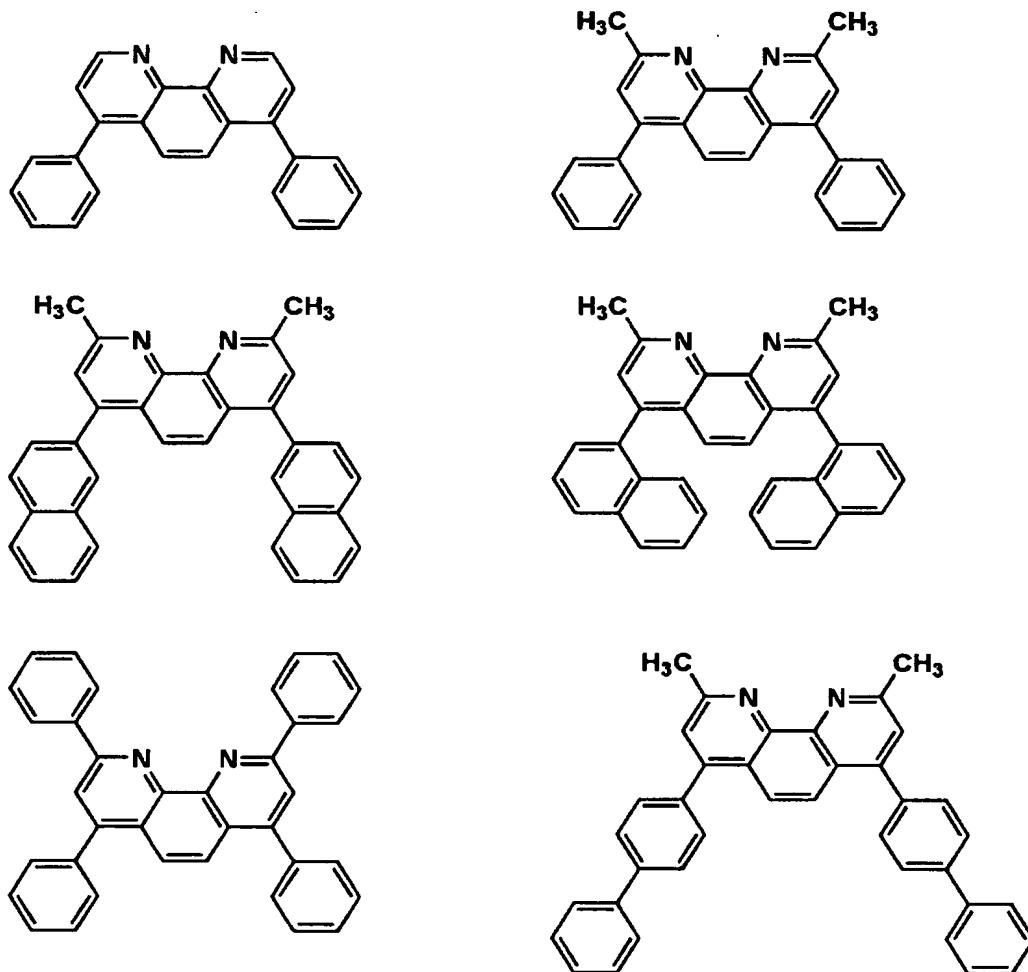
【0124】

【化40】



【0125】

【化41】



【0126】

その他の化合物例として、特開2003-31367号、同2003-31368号、特許第2721441号等に記載の例示化合物が挙げられる。

【0127】

本発明においては、発光層にドーパントを併用することが好ましく、有機EL素子のドーパントとして使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0128】

ドーパントの具体例としては、例えば、キナクリドン、DCM、クマリン誘導

体、ローダミン、ルブレン、デカシクレン、ピラゾリン誘導体、スクアリリウム誘導体、ユーロピウム錯体等がその代表例として挙げられる。

【0129】

また、例えば、特開2001-247859号公報に記載のイリジウム錯体あるいはWO第70, 655号明細書の16~18ページに記載の式で表される化合物、例えば、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム等やオスミウム錯体、あるいは2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-ポルフィリン白金錯体のような白金錯体もドーパントとして挙げられる。ドーパントとして、このような燐光性化合物を用いることにより、内部量子効率の高い発光有機EL素子を実現できる。

【0130】

これらの燐光性化合物として、具体的に好ましいのは、特に、元素の周期律表でVIII属の金属を中心金属とする錯体系化合物である。さらに好ましくは、中心金属がオスミウム、イリジウムまたは白金錯体系化合物である。最も、好ましくは、イリジウム錯体である。

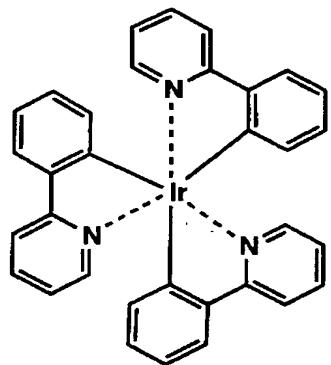
【0131】

これらの燐光性化合物ドーパントとしては、以下の化合物が挙げられる。

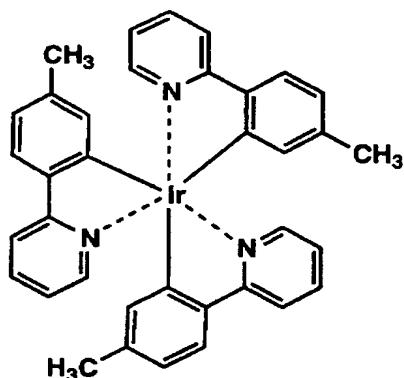
【0132】

【化42】

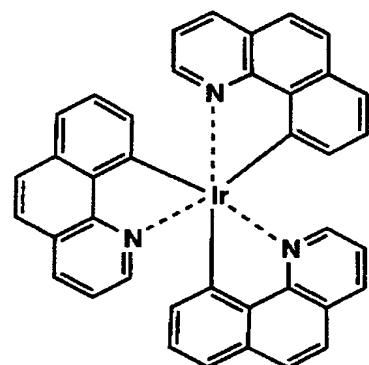
Ir-1



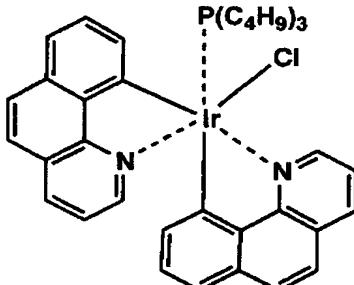
Ir-2



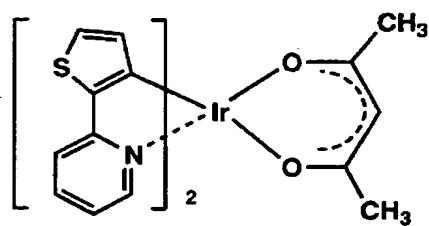
Ir-3



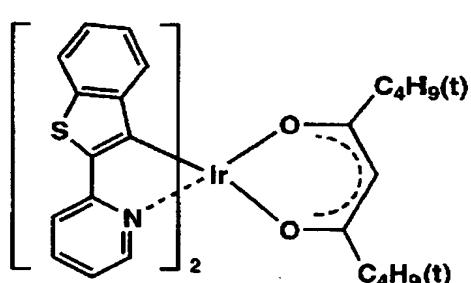
Ir-4



Ir-5

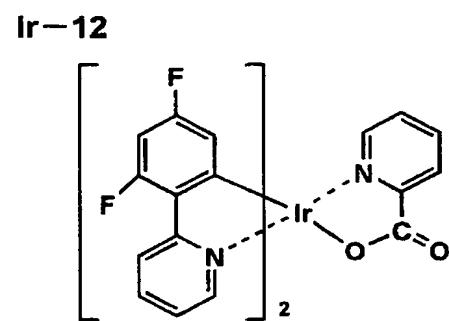
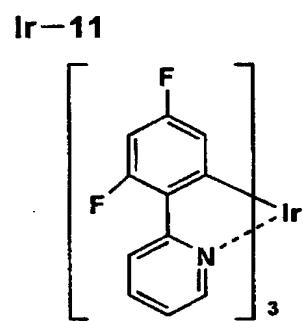
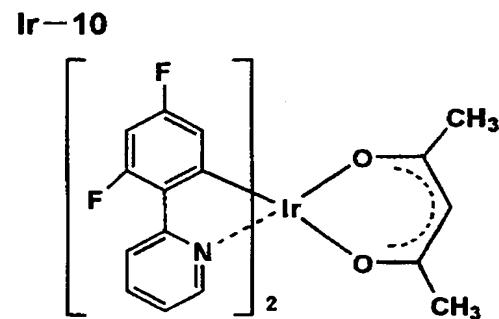
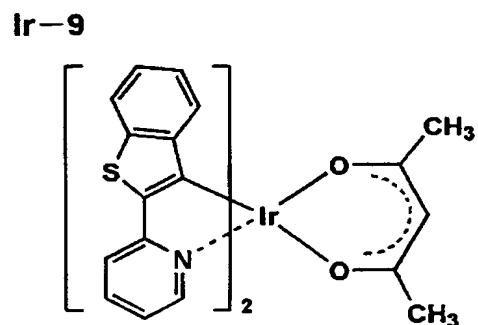
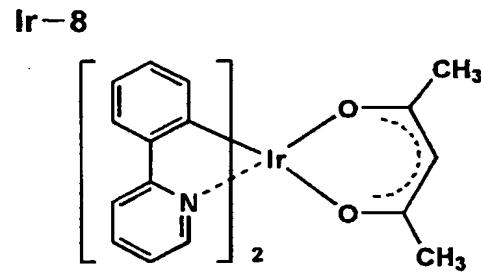
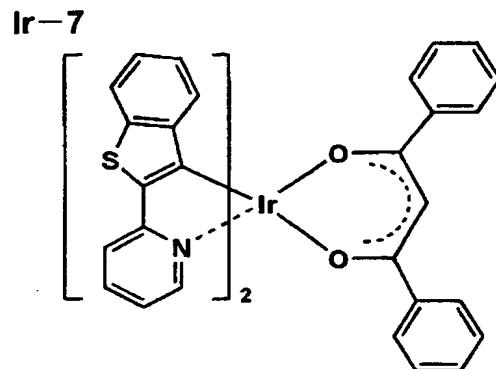


Ir-6



【0133】

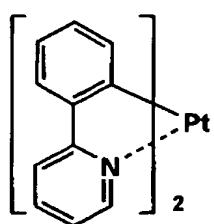
【化43】



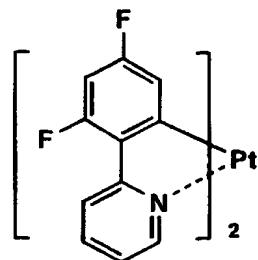
【0134】

【化44】

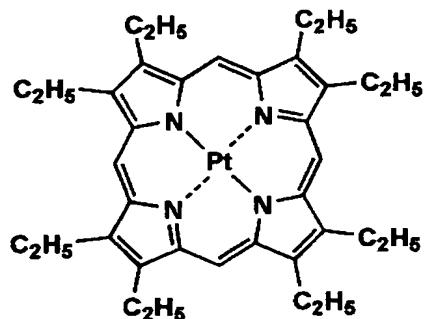
Pt-1



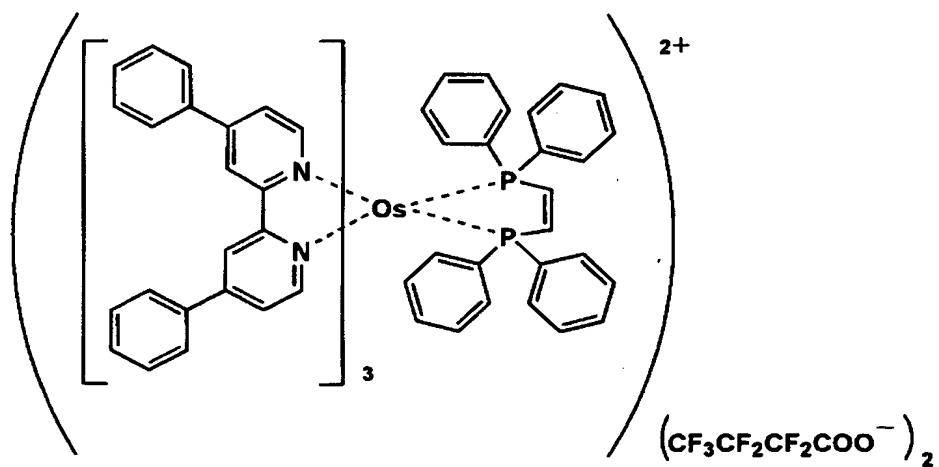
Pt-2



Pt-3



A-1



【0135】

これらの発光層は、上記化合物を、例えば、真空蒸着法、スピンドルコート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。

【0136】

発光層は、これらの発光材料一種又は二種以上からなる一層構造であってもよいし、あるいは、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

【0137】

本発明に係る燐光性化合物は、溶液中の燐光量子収率が、25℃において0.001以上である。好ましくは、0.01以上である。さらに、好ましくは、0.1以上である。燐光量子収率は、第4版実験化学講座7の分光IIの398ページ（1992年版、丸善）に記載の方法で測定することができる。

【0138】

次いで、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の各構成層について、その詳細を説明する。

【0139】

本発明において、有機EL素子の層構成の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0140】

I：陽極／発光層／電子輸送層／陰極

II：陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

III：陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極

IV：陽極／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極バッファー層／陰極

V：陽極／陽極バッファー層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極バッファー層／陰極

《陽極》

有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい（4eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチノキシド（ITO）、SnO₂、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。また、IDIXO（In₂O₃-ZnO）等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてよい。陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方

法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィー法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は（ $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上程度）、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、陽極としてのシート抵抗は数百Ω／□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常 $10\sim1000\text{ nm}$ 、好ましくは $10\sim200\text{ nm}$ の範囲で選ばれる。

【0141】

《陰極》

一方、陰極としては、仕事関数の小さい（4eV以下）金属（電子注入性金属と称する）、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム－カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／銅混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）混合物、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）混合物、リチウム／アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百Ω／□以下が好ましく、膜厚は通常 $10\text{ nm}\sim1000\text{ nm}$ 、好ましくは $50\text{ nm}\sim200\text{ nm}$ の範囲で選ばれる。なお、発光を透過させるため、有機EL素子の陽極または陰極のいずれか一方が、透明または半透明であれば、発光輝度が向上し好都合である。

【0142】

次に、本発明の有機EL素子の構成層として用いられる、注入層、正孔輸送層、電子輸送層等について説明する。

【0143】

《注入層：電子注入層、正孔注入層》

注入層は、必要に応じて設け、電子注入層と正孔注入層があり、上記のごとく陽極と発光層または正孔輸送層の間、及び陰極と発光層または電子輸送層との間に存在させてもよい。

【0144】

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のこと、「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行）」の第2編第2章「電極材料」（123～166頁）に詳細に記載されており、正孔注入層（陽極バッファー層）と電子注入層（陰極バッファー層）とがある。

【0145】

陽極バッファー層（正孔注入層）は、特開平9-45479号公報、同9-260062号公報、同8-288069号公報等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニンバッファー層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファー層、アモルファスカーボンバッファー層、ポリアニリン（エメラルдин）やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファー層等が挙げられる。

【0146】

陰極バッファー層（電子注入層）は、特開平6-325871号公報、同9-17574号公報、同10-74586号公報等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファー層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファー層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファー層、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファー層等が挙げられる。

【0147】

上記バッファー層（注入層）はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるが、その膜厚は0.1nm～100nmの範囲が好ましい。

【0148】

阻止層は、上記のごとく、有機化合物薄膜の基本構成層の他に必要に応じて設けられるものである。例えば、特開平11-204258号、同11-204359号、及び「有機EL素子とその工業化最前線（1998年11月30日 エヌ・ティー・エス社発行）」の237頁等に記載されている正孔阻止（ホールロック）層がある。

【0149】

正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層であり、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が著しく小さい材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

【0150】

一方、電子阻止層とは広い意味では正孔輸送層であり、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が著しく小さい材料からなり、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

【0151】

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。正孔輸送層、電子輸送層は単層もしくは複数層設けることができる。

【0152】

本発明の有機EL素子においては、発光層のホスト、発光層に隣接する正孔輸送層、発光層に隣接する電子輸送層すべての材料の蛍光極大波長が415nm以下であることが好ましい。

【0153】

《発光層》

本発明に係る発光層は、電極または電子輸送層、正孔輸送層から注入されてくる電子および正孔が再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても発光層と隣接層との界面であっても良い。

【0154】

この発光層は、上記化合物を、例えば、真空蒸着法、スピンドルコート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。発光

層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5 nm～5 μmの範囲で選ばれる。この発光層は、これらの発光材料一種又は二種以上からなる一層構造であってもよいし、あるいは、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。本発明の有機EL素子の好ましい態様は、発光層が二種以上の材料からなり、その内の一層が本発明の化合物であるときである。

【0155】

また、この発光層は、特開昭57-51781号公報に記載されているように、樹脂などの接着材と共に上記発光材料を溶剤に溶かして溶液としたのち、これをスピンドルコート法などにより薄膜化して形成することができる。このようにして形成された発光層の膜厚については、特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常は5 nm～5 μmの範囲である。

【0156】

発光層の材料が2種以上であるとき、主成分をホスト、その他の成分をドーパントといい、本発明に係る前記一般式(1)、(3)、(H1)～(H4)、(I1)～(I3)、(J1)、(J2)、(A)で表される各部分構造を有する各々の化合物は、ホストとして用いられることが好ましい。その場合、主成分であるホスト化合物に対するドーパントの混合比は、好ましくは0.1質量%以上、1.5質量%未満である。

【0157】

(ホスト化合物)

「ホスト化合物（単に、ホストともいう）」とは、2種以上の化合物で構成される発光層中にて混合比（質量）の最も多い化合物のことを意味し、それ以外の化合物については「ドーパント化合物（単に、ドーパントともいう）」という。例えば、発光層を化合物A、化合物Bという2種で構成し、その混合比がA:B=10:90であれば化合物Aがドーパント化合物であり、化合物Bがホスト化合物である。更に、発光層を化合物A、化合物B、化合物Cの3種から構成し、その混合比がA:B:C=5:10:85であれば、化合物A、化合物Bがドーパント化合物であり、化合物Cがホスト化合物である。

【0158】

発光層のホスト化合物は、有機化合物または錯体であることが好ましく、本発明においては、好ましくはりん光極大波長が460nm以下である。ホスト化合物の極大波長を460nm以下にすることにより可視光、特にBGR発光が可能となる。また460nm以下のりん光を有することからワイドバンドギャップ（イオン化ポテンシャル-電子親和力）があるので、キャリアトラップ型にも有利に働く。

【0159】

ホスト化合物としては、高T_g（ガラス転移温度）である化合物が好ましい。
(ドーパント)

次にドーパントについて説明する。

【0160】

原理としては2種挙げられ、一つはキャリアが輸送されるホスト上でキャリアの再結合が起こってホスト化合物の励起状態が生成し、このエネルギーをドーパントに移動させることでドーパントからの発光を得るというエネルギー移動型、もう一つはドーパントがキャリアトラップとなり、ドーパント化合物上でキャリアの再結合が起こりドーパントからの発光が得られるというキャリアトラップ型であるが、いずれの場合においても、ドーパント化合物の励起状態のエネルギーはホスト化合物の励起状態のエネルギーよりも低いことが条件である。

【0161】

《正孔輸送層》

正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で正孔注入層、電子阻止層も正孔輸送層に含まれる。正孔輸送層は単層もしくは複数層設けることができる。

【0162】

正孔輸送材料としては、特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものやEL素子の正孔注入層、正孔輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0163】

正孔輸送材料は、正孔の注入もしくは輸送、電子の障壁性のいずれかを有する

ものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また、導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられる。

【0164】

正孔輸送材料としては、上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0165】

芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N' - テトラフェニル-4, 4' - ジアミノフェニル；N, N' - ジフェニル-N, N' - ビス(3-メチルフェニル) - [1, 1' - ピフェニル] - 4, 4' - ジアミン(TPD)；2, 2 - ビス(4 - ジ-p - トリルアミノフェニル)プロパン；1, 1 - ビス(4 - ジ-p - トリルアミノフェニル)シクロヘキサン；N, N, N', N' - テトラ-p - トリル-4, 4' - ジアミノビフェニル；1, 1 - ビス(4 - ジ-p - トリルアミノフェニル) - 4 - フェニルシクロヘキサン；ビス(4 - ジメチルアミノ-2 - メチルフェニル)フェニルメタン；ビス(4 - ジ-p - トリルアミノフェニル)フェニルメタン；N, N' - ジフェニル-N, N' - ジ(4 - メトキシフェニル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル；N, N, N', N' - テトラフェニル-4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル；4, 4' - ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル；N, N, N - トリ(p - トリル)アミン；4 - (ジ-p - トリルアミノ) - 4' - [4 - (ジ-p - トリルアミノ)スチリル]スチルベン；4 - N, N - ジフェニルアミノ - (2 - ジフェニルビニル)ベンゼン；3 - メトキシ-4' - N, N - ジフェニルアミノスチルベンゼン；N - フェニルカルバゾール、さらには、米国特許第5,061,569号明細書に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有す

るもの、例えば、4, 4' - ビス [N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ] ピフェニル (NPD) 、特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4', 4', -トリス [N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ] トリフェニルアミン (MTDATA) 等が挙げられる。

【0166】

更に、これらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

【0167】

また、p型-Si, p型-SiC等の無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。

【0168】

また、本発明においては正孔輸送層の正孔輸送材料は415nm以下に蛍光極大波長を有することが好ましい。すなわち、正孔輸送材料は、正孔輸送能を有しつつかつ、発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高Tgである化合物が好ましい。

【0169】

この正孔輸送層は、上記正孔輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピンドルコート法、キャスト法、インクジェット法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5~5000nm程度である。この正孔輸送層は、上記材料の一種または二種以上からなる一層構造であってもよい。

【0170】

《電子輸送層》

電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で電子注入層、正孔阻止層も電子輸送層に含まれる。電子輸送層は単層もしくは複数層設けることができる。

【0171】

従来、単層の電子輸送層、及び複数層とする場合は発光層に対して陰極側に隣接する電子輸送層に用いられる電子輸送材料（正孔阻止材料を兼ねる）としては

、下記の材料が知られている。

【0172】

さらに、電子輸送層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

【0173】

この電子輸送層に用いられる材料（以下、電子輸送材料という）の例としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体などが挙げられる。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。

【0174】

更に、これらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

【0175】

また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えばトリス（8-キノリノール）アルミニウム（Alq）、トリス（5, 7-ジクロロ-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5, 7-ジブロモ-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（2-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、ビス（8-キノリノール）亜鉛（Znq）など、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga又はPbに置き替わった金属錯体も、電子輸送材料として用いることができる。その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基などで置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子輸送材料として用いることができるし、正孔注入層、正孔輸送層と同

様に、n型-Si、n型-SiCなどの無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

【0176】

電子輸送層に用いられる好ましい化合物は、415nm以下に蛍光極大波長を有することが好ましい。すなわち、電子輸送層に用いられる化合物は、電子輸送能を有しつつかつ、発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高Tgである化合物が好ましい。

【0177】

《基体（基板、基材、支持体等ともいう）》

本発明の有機EL素子に係る基体としては、ガラス、プラスチック等の種類には特に限定はなく、また、透明のものであれば特に制限はないが、好ましく用いられる基板としては例えばガラス、石英、光透過性樹脂フィルムを挙げることができる。特に好ましい基体は、有機EL素子にフレキシブル性を与えることが可能な樹脂フィルムである。

【0178】

樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（P E T）、ポリエチレンナフタレート（P E N）、ポリエーテルスルホン（P E S）、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート（P C）、セルローストリアセテート（T A C）、セルロースアセテートプロピオネート（C A P）等からなるフィルム等が挙げられる。

【0179】

樹脂フィルムの表面には、無機物もしくは有機物の被膜またはその両者のハイブリッド被膜が形成されていてもよい。

【0180】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光の室温における外部取り出し効率は、1%以上であることが好ましく、より好ましくは2%以上である。ここに、外部取り出し量子効率（%）=有機EL素子外部に発光した光子数／有機EL素子に流した電子数×100である。

【0181】

また、カラーフィルター等の色相改良フィルター等を併用してもよい。

本発明の多色表示装置は少なくとも2種類の異なる発光極大波長を有する有機EL素子からなるが、有機EL素子を作製する好適な例を説明する。

【0182】

《有機EL素子の作製方法》

本発明の有機EL素子の作製方法の一例として、陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極からなる有機EL素子の作製法について説明する。

【0183】

まず適当な基体上に、所望の電極物質、例えば、陽極用物質からなる薄膜を、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ の膜厚になるように、蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、正孔阻止層の有機化合物薄膜を形成させる。

【0184】

この有機化合物薄膜の薄膜化の方法としては、前記の如くスピンドルコート法、キャスト法、インクジェット法、蒸着法、印刷法等があるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法またはスピンドルコート法が特に好ましい。さらに層ごとに異なる製膜法を適用してもよい。製膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類等により異なるが、一般にポート加熱温度 $50 \sim 450^\circ\text{C}$ 、真空中度 $10^{-6}\text{ Pa} \sim 10^{-2}\text{ Pa}$ 、蒸着速度 $0.01\text{ nm} \sim 50\text{ nm}/\text{秒}$ 、基板温度 $-50^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 、膜厚 $0.1\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲で適宜選ぶことが望ましい。

【0185】

これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下好ましくは $50\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ の範囲の膜厚になるように、例えば、蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望の有機EL素子が得られる。この有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫して正孔注入層

から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる製膜法を施してもかまわない。その際、作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行う等の配慮が必要となる。

【0186】

本発明の表示装置は、発光層形成時のみシャドーマスクを設け、他層は共通であるのでシャドーマスク等のパターニングは不要であり、一面に蒸着法、キャスト法、スピンドルコート法、インクジェット法、印刷法等で膜を形成できる。

【0187】

発光層のみパターニングを行う場合、その方法に限定はないが、好ましくは蒸着法、インクジェット法、印刷法である。蒸着法を用いる場合においてはシャドーマスクを用いたパターニングが好ましい。

【0188】

また作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。

【0189】

このようにして得られた多色表示装置に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧2～40V程度を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0190】

本発明の多色の表示装置は、表示デバイス、ディスプレー、各種発光光源として用いることができる。表示デバイス、ディスプレーにおいて、青、赤、緑発光の3種の有機EL素子を用いることにより、フルカラーの表示が可能となる。

【0191】

表示デバイス、ディスプレーとしてはテレビ、パソコン、モバイル機器、AV機器、文字放送表示、自動車内の情報表示等が挙げられる。特に静止画像や動画像を再生する表示装置として使用してもよく、動画再生用の表示装置として使用する場合の駆動方式は単純マトリックス（パッシブマトリックス）方式でもア

ティブマトリックス方式でもどちらでもよい。

【0192】

発光光源としては、家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるがこれに限定するものではない。

【0193】

また、本発明に係る有機EL素子に共振器構造を持たせた有機EL素子として用いてもよい。

【0194】

このような共振器構造を有した有機EL素子の使用目的としては光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等が挙げられるが、これらに限定されない。また、レーザー発振をさせることにより、上記用途に使用してもよい。

【0195】

《表示装置》

本発明の有機EL素子は、照明用や露光光源のような一種のランプとして使用しても良いし、画像を投影するタイプのプロジェクション装置や、静止画像や動画像を直接視認するタイプの表示装置（ディスプレイ）として使用しても良い。動画再生用の表示装置として使用する場合の駆動方式は単純マトリクス（パッシブマトリクス）方式でもアクティブマトリクス方式でもどちらでも良い。または、異なる発光色を有する本発明の有機EL素子を2種以上使用することにより、フルカラー表示装置を作製することが可能である。

【0196】

【発明の実施の形態】

本発明の有機EL素子から構成される表示装置の一例を、図面に基づいて以下に説明する。

【0197】

図1は、有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。有機EL素子の発光により画像情報の表示を行う、例えば、携帯電話等のディス

プレイの模式図である。

【0198】

ディスプレイ1は、複数の画素を有する表示部A、画像情報に基づいて表示部Aの画像走査を行う制御部B等からなる。制御部Bは、表示部Aと電気的に接続され、複数の画素それぞれに外部からの画像情報に基づいて走査信号と画像データ信号を送り、走査信号により走査線毎の画素が画像データ信号に応じて順次発光して画像走査を行って画像情報を表示部Aに表示する。

【0199】

図2は、表示部Aの模式図である。

表示部Aは基板上に、複数の走査線5及びデータ線6を含む配線部と、複数の画素3等とを有する。表示部Aの主要な部材の説明を以下に行う。

【0200】

図2においては、画素3の発光した光が、白矢印方向（下方向）へ取り出される場合を示している。配線部の走査線5及び複数のデータ線6は、それぞれ導電材料からなり、走査線5とデータ線6は格子状に直交して、直交する位置で画素3に接続している（詳細は図示せず）。画素3は、走査線5から走査信号が印加されると、データ線6から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素を、適宜、同一基板上に並置することによって、フルカラー表示が可能となる。

【0201】

次に、画素の発光プロセスを説明する。

図3は、画素の模式図である。

【0202】

画素は、有機EL素子10、スイッチングトランジスタ11、駆動トランジスタ12、コンデンサ13等を備えている。複数の画素に有機EL素子10として、赤色、緑色、青色発光の有機EL素子を用い、これらを同一基板上に並置することでフルカラー表示を行うことができる。

【0203】

図3において、制御部Bからデータ線6を介してスイッチングトランジスタ1

1のドレインに画像データ信号が印加される。そして、制御部Bから走査線5を介してスイッチングトランジスタ11のゲートに走査信号が印加されると、スイッチングトランジスタ11の駆動がオンし、ドレインに印加された画像データ信号がコンデンサ13と駆動トランジスタ12のゲートに伝達される。

【0204】

画像データ信号の伝達により、コンデンサ13が画像データ信号の電位に応じて充電されるとともに、駆動トランジスタ12の駆動がオンする。駆動トランジスタ12は、ドレインが電源ライン7に接続され、ソースが有機EL素子10の電極に接続されており、ゲートに印加された画像データ信号の電位に応じて電源ライン7から有機EL素子10に電流が供給される。

【0205】

制御部Bの順次走査により走査信号が次の走査線5に移ると、スイッチングトランジスタ11の駆動がオフする。しかし、スイッチングトランジスタ11の駆動がオフしてもコンデンサ13は充電された画像データ信号の電位を保持するので、駆動トランジスタ12の駆動はオン状態が保たれて、次の走査信号の印加が行われるまで有機EL素子10の発光が継続する。順次走査により次に走査信号が印加されたとき、走査信号に同期した次の画像データ信号の電位に応じて駆動トランジスタ12が駆動して有機EL素子10が発光する。

【0206】

すなわち、有機EL素子10の発光は、複数の画素それぞれの有機EL素子10に対して、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタ11と駆動トランジスタ12を設けて、複数の画素3それぞれの有機EL素子10の発光を行っている。このような発光方法をアクティブマトリクス方式と呼んでいる。

【0207】

ここで、有機EL素子10の発光は、複数の階調電位を持つ多値の画像データ信号による複数の階調の発光でもよいし、2値の画像データ信号による所定の発光量のオン、オフでもよい。

【0208】

また、コンデンサ13の電位の保持は、次の走査信号の印加まで継続して保持

してもよいし、次の走査信号が印加される直前に放電させてもよい。

【0209】

本発明においては、上述したアクティブマトリクス方式に限らず、走査信号が走査されたときのみデータ信号に応じて有機EL素子を発光させるパッシブマトリクス方式の発光駆動でもよい。

【0210】

図4は、パッシブマトリクス方式による表示装置の模式図である。

図4において、複数の走査線5と複数の画像データ線6が画素3を挟んで対向して格子状に設けられている。順次走査により走査線5の走査信号が印加されたとき、印加された走査線5に接続している画素3が画像データ信号に応じて発光する。パッシブマトリクス方式では、画素3にアクティブ素子が無く、製造コストの低減が計れる。

【0211】

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0212】

実施例1

《有機EL素子OLED1-1の作製：比較用》

陽極としてガラス上に、ITOを150nm成膜した基板（NHTekノグラス社製：NA-45）にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をiso-プロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

【0213】

この透明支持基板を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、5つのモリブデン製抵抗加熱ポートに、α-NPD、CBP、Ir-12、BC、Alq₃をそれぞれ入れ真空蒸着装置に取付けた。

【0214】

次いで、真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、α-NPDを透明支持基板に膜厚50nmの厚さになるように蒸着し、正孔注入／輸送層を設けた。さらに

、CBPの入った前記加熱ポートとIr-12の入ったポートをそれぞれ独立に通電してCBPとIr-12の蒸着速度が100:7になるように調節し、膜厚30nmの厚さになるように蒸着して発光層を設けた。

【0215】

次いで、BCを蒸着して、厚さ10nmの正孔阻止層を設けた。更に、Alq₃を蒸着し膜厚40nmの電子輸送層を設けた。

【0216】

次に、真空槽を開け、電子注入層の上にステンレス鋼製の長方形穴あきマスクを設置し、一方、モリブデン製抵抗加熱ポートにマグネシウム3gを入れ、タンゲステン製の蒸着用バスケットに銀を0.5g入れ、再び真空槽を2×10⁻⁴Paまで減圧した後、マグネシウム入りのポートに通電して蒸着速度1.5nm/秒～2.0nm/秒でマグネシウムを蒸着し、この際、同時に銀のバスケットを加熱し、蒸着速度0.1nm/秒で銀を蒸着し、前記マグネシウムと銀との混合物から成る陰極(200nm)として、比較用有機EL素子OLED1-1を作製した。

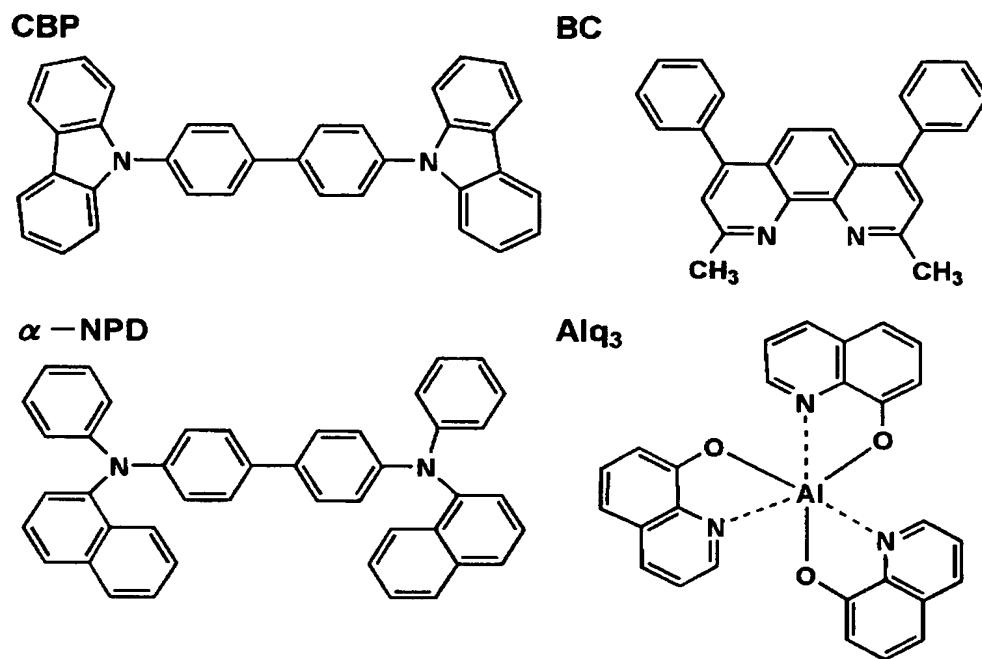
【0217】

《有機EL素子OLED1-2～1-33の作製》

上記の有機EL素子OLED1-1の作製において、発光層の作製に用いたCBPを、表1に記載の比較1～10及び本発明に係る例示化合物に変更した以外は同様にして、有機EL素子OLED1-2～1-33を作製した。

【0218】

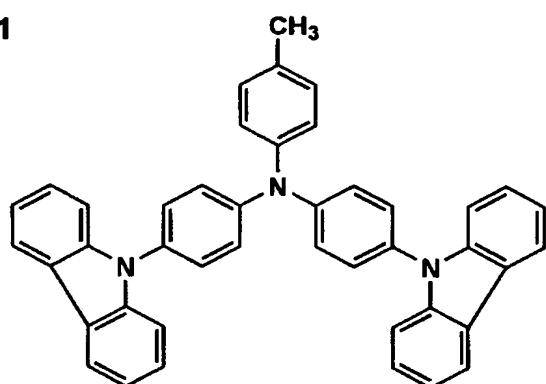
【化45】



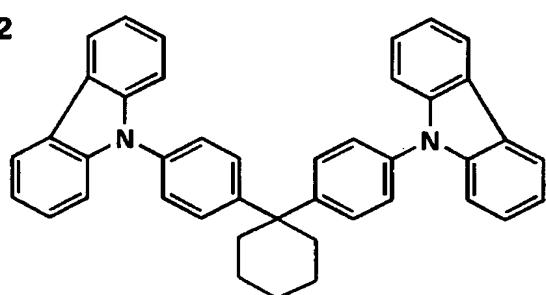
【0219】

【化46】

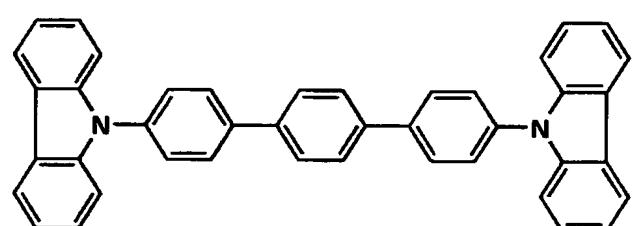
比較1



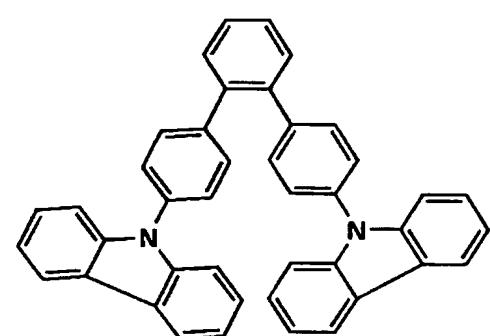
比較2



比較3



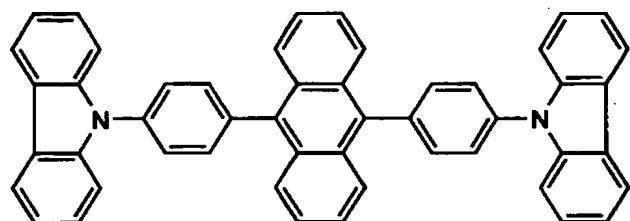
比較4



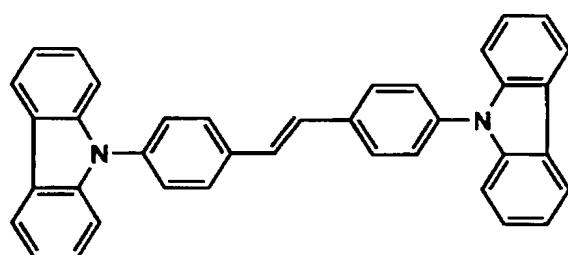
【0220】

【化47】

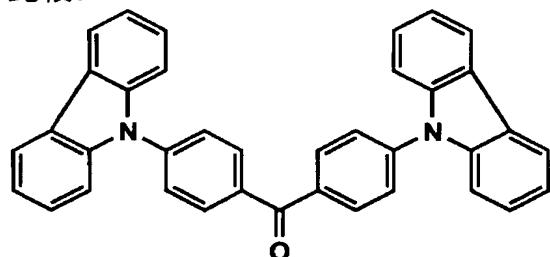
比較5



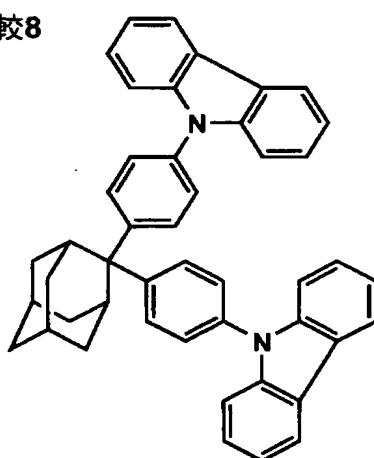
比較6



比較7



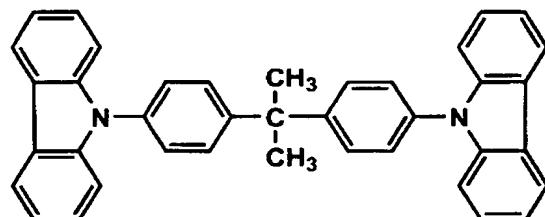
比較8



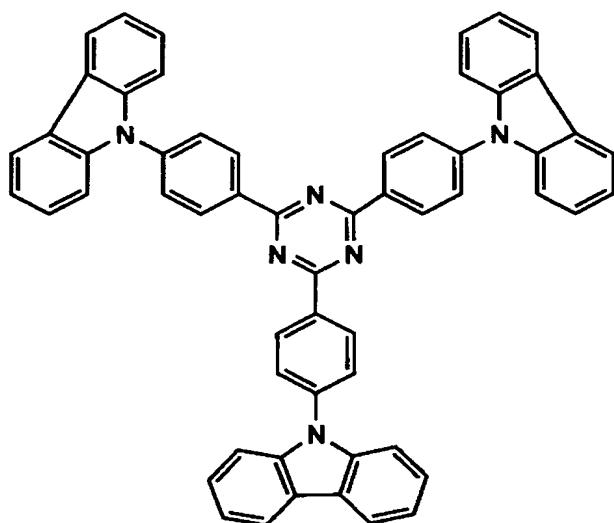
【0221】

【化48】

比較9



比較10



【0222】

《有機EL素子の特性評価》

得られた有機EL素子OLED1-1~1-33の各々について下記のような評価を行った。

【0223】

(発光輝度、輝度の半減する時間)

有機EL素子OLED1-1~1-33の各々の素子を、温度23度、乾燥窒素ガス雰囲気下で $2.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流を供給した時の発光輝度 (L) [cd/m^2] 及び輝度の半減する時間 (τ) を測定した。ここで、発光輝度の測定などは、CS-1000 (ミノルタ製) を用いた。

【0224】

評価結果を表1に記載するにあたり、発光輝度、輝度の半減する時間 (半減寿命ともいう) は、有機EL素子OLED1-1の各特性値を100とした時の相

対値で表した。得られた結果を表1に示す。

【0225】

【表1】

有機EL素子番号	発光層の化合物	発光輝度(相対%)	半減寿命(相対%)	備考
OLED1-1	CBP	100	100	比較例
OLED1-2	比較1	98	105	比較例
OLED1-3	比較2	90	113	比較例
OLED1-4	比較3	102	109	比較例
OLED1-5	比較4	110	60	比較例
OLED1-6	比較5	86	101	比較例
OLED1-7	比較6	82	93	比較例
OLED1-8	比較7	77	74	比較例
OLED1-9	比較8	106	110	比較例
OLED1-10	1-2	175	212	本発明
OLED1-11	1-6	177	205	本発明
OLED1-12	1-7	190	170	本発明
OLED1-13	2-1	168	176	本発明
OLED1-14	2-6	170	208	本発明
OLED1-15	3-1	160	170	本発明
OLED1-16	3-3	172	183	本発明
OLED1-17	4-1	188	233	本発明
OLED1-18	4-4	195	215	本発明
OLED1-19	4-11	185	210	本発明
OLED1-20	5-2	170	172	本発明
OLED1-21	比較9	105	96	比較
OLED1-22	比較10	101	103	比較
OLED1-23	HA-1	185	231	本発明
OLED1-24	HA-3	189	234	本発明
OLED1-25	HA-5	180	245	本発明
OLED1-26	IA-1	178	225	本発明
OLED1-27	IA-11	172	202	本発明
OLED1-28	IA-13	178	198	本発明
OLED1-29	JA-2	188	210	本発明
OLED1-30	JA-8	170	195	本発明
OLED1-31	2-2	170	230	本発明
OLED1-32	4-12	180	235	本発明
OLED1-33	4-13	178	222	本発明

【0226】

表1より明らかなように、比較化合物を用いた有機EL素子OLED1-1～1-9、1-21、1-22と比べて、本発明に係る化合物を用いた有機EL素

子OLED1-10～1-20、1-23～1-33の各試料は、発光輝度及び半減寿命のいずれにおいても優れていることが判る。

【0227】

更に、磷光性化合物であるIr-12をIr-1に替えた以外は同様にして有機EL素子OLED1-10Gから有機EL素子OLED1-20G、23G～33Gを、また、Ir-12をIr-9に替えた以外は同様にして有機EL素子OLED1-10Rから有機EL素子OLED1-20R、23R～33Rを作製した。この各有機EL素子においても、上記Ir-12を使用した時と同様の効果が得られた。なお、Ir-1を用いた素子からは緑色の発光が、Ir-9を用いた素子からは赤色の発光が得られた。

【0228】

また、上記作製した有機EL素子OLED1-4、1-10、1-11、1-12を用いて、50cd/m²の輝度を出すのに必要な電圧を測定した結果、有機EL素子OLED1-4での駆動電圧を0Vとして基準としたときに、有機EL素子OLED1-10、1-11、1-12の駆動電圧は、それぞれ相対値として-1.0V、-0.7V、-0.6Vとなり、無置換のフェニレン基を発光層のホスト化合物に用いた場合に比較し、低駆動電圧で動作することを確認することができた。

【0229】

実施例2

《有機EL素子OLED2-1の作製：比較用》

実施例1に記載の有機EL素子OLED1-1の作製において、発光層のホスト化合物及び正孔阻止層の化合物を、表2に記載の各化合物に変更した以外は同様にして、有機EL素子OLED2-1～2-12を作製した。

【0230】

得られた有機EL素子OLED2-1～2-12の各々について、実施例1と同様にして、発光輝度、輝度の半減する時間の評価を行い、得られた結果を表2に示す。

【0231】

なお、表2に記載の各評価結果は、有機EL素子OLED2-1の発光輝度、半減寿命をそれぞれ100とした時の相対値で表した。

【0232】

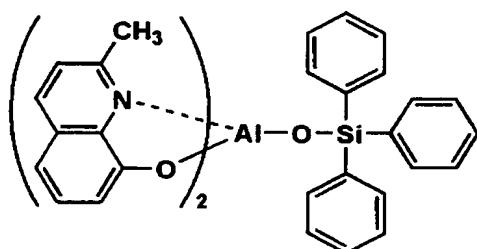
【表2】

有機EL素子番号	発光層の化合物	正孔阻止層の化合物	発光輝度(相対%)	半減寿命(相対%)	備考
OLED2-1	CBP	BC	100	100	比較例
OLED2-2	CBP	化合物A1	107	115	比較例
OLED2-3	1-2	BC	177	215	本発明
OLED2-4	1-2	化合物A1	142	168	本発明
OLED2-5	1-2	TAZ	155	215	本発明
OLED2-6	1-2	OXD7	151	201	本発明
OLED2-7	1-2	DPVBi	147	244	本発明
OLED2-8	1-2	B1	148	240	本発明
OLED2-9	1-6	B2	152	223	本発明
OLED2-10	1-7	B2	159	210	本発明
OLED2-11	4-4	B2	162	230	本発明
OLED2-12	4-11	B2	160	230	本発明

【0233】

【化49】

化合物A1



【0234】

表2より明らかなように、比較化合物を用いた有機EL素子OLED2-1、2-2と比べて、本発明に係る化合物を用いた有機EL素子OLED2-3～2

-12の各試料は、発光輝度及び半減寿命のいずれにおいても優れていることが判る。

【0235】

その他、本発明の化合物を発光層の化合物として用いた場合にも同様な効果が得られた。この場合、正孔阻止層の化合物がBC、化合物A1であるよりも、TAZ、OXD7、DPVBi、B1、B2を用いた方が発光輝度、半減寿命共に改良効果が得られた。

【0236】

実施例3

《有機EL素子OLED3-1～3-28の作製》

実施例1に記載の有機EL素子OLED1-1の作製において、発光層のホスト化合物及び正孔阻止層の化合物を、表3に記載の各化合物に変更した以外は同様にして、有機EL素子OLED3-1～3-28を作製した。

【0237】

得られた有機EL素子OLED3-1～3-28の各々について、実施例1と同様にして、発光輝度、輝度の半減する時間の評価を行い、得られた結果を表3に示す。

【0238】

なお、表3に記載の各評価結果は、有機EL素子OLED3-1の発光輝度、半減寿命をそれぞれ100とした時の相対値で表した。

【0239】

【表3】

有機EL素子番号	発光層の化合物	正孔阻止層の化合物	発光輝度(相対値)	半減寿命(相対値)	備考
OLED3-1	比較1	化合物A1	100	100	比較例
OLED3-2	比較2	化合物A1	94	112	比較例
OLED3-3	比較3	化合物A1	104	111	比較例
OLED3-4	比較4	化合物A1	108	75	比較例
OLED3-5	比較5	化合物A1	92	105	比較例
OLED3-6	比較6	化合物A1	88	105	比較例
OLED3-7	比較7	化合物A1	83	90	比較例
OLED3-8	比較8	化合物A1	105	110	比較例
OLED3-9	比較9	化合物A1	110	109	比較例
OLED3-10	比較3	B2	109	116	比較例
OLED3-11	比較8	B2	108	115	比較例
OLED3-12	比較9	B2	112	114	比較例
OLED3-13	1-12	B2	166	195	本発明
OLED3-14	2-2	B2	173	215	本発明
OLED3-15	3-3	B2	166	192	本発明
OLED3-16	4-5	B2	171	185	本発明
OLED3-17	4-12	B2	169	201	本発明
OLED3-18	4-13	B2	165	204	本発明
OLED3-19	5-2	B2	165	184	本発明
OLED3-20	HA-1	B2	174	220	本発明
OLED3-21	HA-3	B2	172	215	本発明
OLED3-22	HA-5	B2	170	225	本発明
OLED3-23	IA-1	B2	180	208	本発明
OLED3-24	IA-11	B2	175	195	本発明
OLED3-25	IA-13	B2	166	191	本発明
OLED3-26	JA-1	B2	162	195	本発明
OLED3-27	JA-2	B2	170	193	本発明
OLED3-28	JA-8	B2	169	187	本発明

【0240】

表3より明らかなように、比較化合物を用いた場合と比べて、本発明に係る化合物を用いた各試料は、発光輝度及び半減寿命のいずれにおいても優れていることが判る。

【0241】

なお、正孔阻止材料として、BC、化合物A1、OXD7、TAZ、B1を使

用した場合にも比較化合物に比べて、本発明の化合物は、発光輝度、発光寿命ともに高い特性を示した。

【0242】

実施例4

《有機EL素子OLED4-1～4-9の作製》

実施例1に記載の有機EL素子OLED1-1の作製において、発光層のホスト化合物及び正孔阻止層の化合物を、表4に記載の各化合物に変更した以外は同様にして、有機EL素子OLED4-1～4-9を作製した。

【0243】

得られた有機EL素子OLED4-1～4-9の各々について、実施例1と同様にして、発光輝度、輝度の半減する時間の評価を行い、得られた結果を表4に示す。

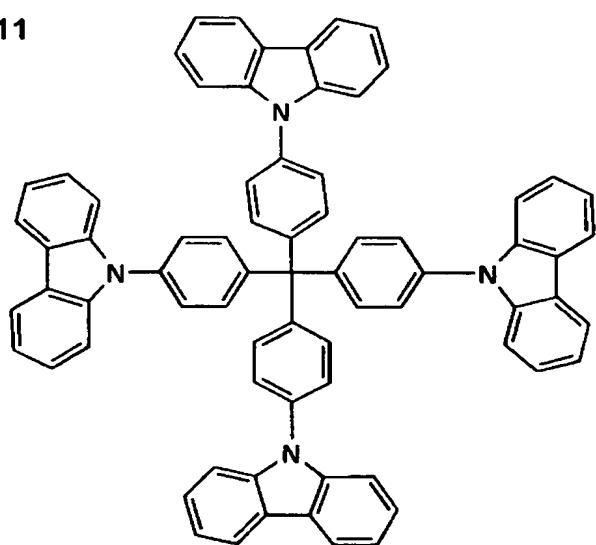
【0244】

なお、表4に記載の各評価結果は、有機EL素子OLED4-1の発光輝度、半減寿命をそれぞれ100とした時の相対値で表した。

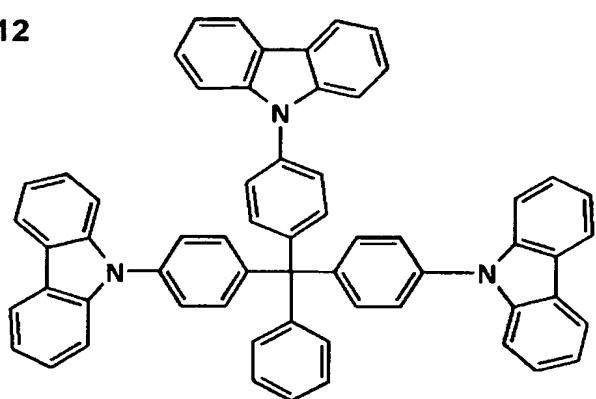
【0245】

【化50】

比較11



比較12



【0246】

【表4】

有機EL素子番号	発光層の化合物	正孔阻止層の化合物	発光輝度(相対%)	半減寿命(相対%)	ファンデルワールス体積(Å³)	備考
OLED4-1	比較9	B2	100	100	49.4	比較例
OLED4-2	比較11	B2	92	110	435.0	比較例
OLED4-3	比較12	B2	95	107	294.4	比較例
OLED4-4	2-1	B2	128	189	86.0	本発明
OLED4-5	HA-3	B2	142	223	84.4	本発明
OLED4-6	HA-4	B2	147	210	67.7	本発明
OLED4-7	HC1	B2	138	195	210.8	本発明
OLED4-8	HC8	B2	130	214	149.3	本発明
OLED4-9	HC12	B2	147	211	84.4	本発明

【0247】

表4より明らかなように、比較化合物を用いた場合と比べて、本発明に係る化合物を用いた各試料は、発光輝度及び半減寿命のいずれにおいても優れていることが判る。

【0248】

なお、正孔阻止材料として、BC、化合物A1、TAZ、OXD7、B1を使用した場合にも比較化合物に比べて、本発明の化合物は、発光輝度、発光寿命とともに高い特性を示した。

【0249】

実施例5

《フルカラー表示装置の作製》

(青色発光有機EL素子の作製)

実施例1に記載の有機EL素子OLED1-1の作製において、正孔注入／輸送層に α -NPDの代わりに、m-MTDATAを用い、発光層に化合物4-Ir-12（蒸着速度が100:7になるように調節）を用い、電子輸送層にBCを用い、引き続きフッ化リチウム0.5nm及びアルミニウム110nmを蒸着して、陰極バッファー層、陰極を各々形成した以外は同様にして、青色発光有機EL素子を作製した。

【0250】

(緑色発光有機EL素子の作製)

上記の青色発光有機EL素子の作製において、発光層にIr-12の代わりにIr-1（蒸着速度が100:7になるように調節）を用いた以外は同様にして、緑色発光有機EL素子を作製した。

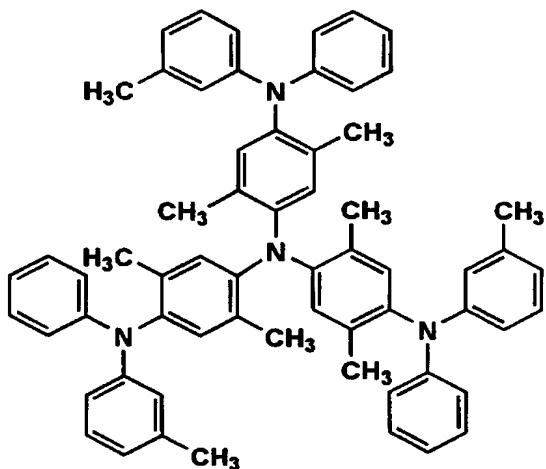
【0251】

(赤色発光有機EL素子の作製)

上記の青色発光有機EL素子の作製において、発光層にIr-12の代わりにIr-9（蒸着速度が100:7になるように調節）を用いた以外は同様にして、赤色発光有機EL素子を作製した。

【0252】

【化51】

m-MTDATXA

【0253】

上記で作製した赤色、緑色及び青色発光有機EL素子を、同一基板上に並置し、図1に記載の形態を有するアクティブマトリクス方式フルカラー表示装置を作製し、図2には、作製した前記表示装置の表示部Aの模式図のみを示した。即ち、同一基板上に、複数の走査線5及びデータ線6を含む配線部と、並置した複数

の画素3（発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素等）とを有し、配線部の走査線5及び複数のデータ線6はそれぞれ導電材料からなり、走査線5とデータ線6は格子状に直交して、直交する位置で画素3に接続している（詳細は図示せず）。前記複数の画素3は、それぞれの発光色に対応した有機EL素子、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタと駆動トランジスタそれぞれが設けられたアクティブマトリクス方式で駆動されており、走査線5から走査信号が印加されると、データ線6から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。この様に各赤、緑、青の画素を適宜、並置することによって、フルカラー表示装置を作製した。

【0254】

該フルカラー表示装置を駆動することにより、輝度が高く、高耐久性を有し、かつ鮮明なフルカラー動画表示が得られることを確認することができた。

【0255】

【発明の効果】

本発明により、高い発光輝度を示し、かつ半減寿命の長い有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを用いた表示装置を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】

有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。

【図2】

表示部Aの模式図である。

【図3】

画素の模式図である。

【図4】

パッシブマトリクス方式による表示装置の模式図である。

【符号の説明】

- 1 ディスプレイ
- 3 画素
- 5 走査線

6 データ線

7 電源ライン

10 有機EL素子

11 スイッチングトランジスタ

12 駆動トランジスタ

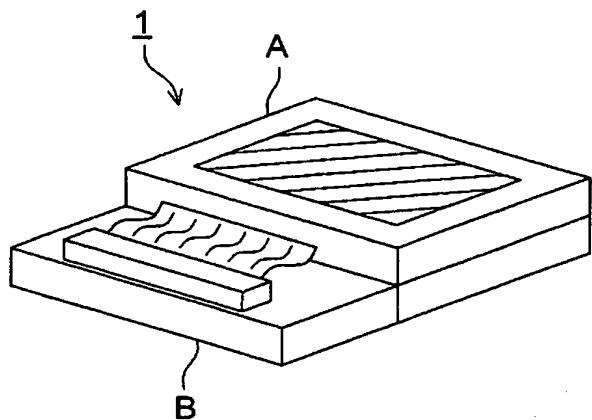
13 コンデンサ

A 表示部

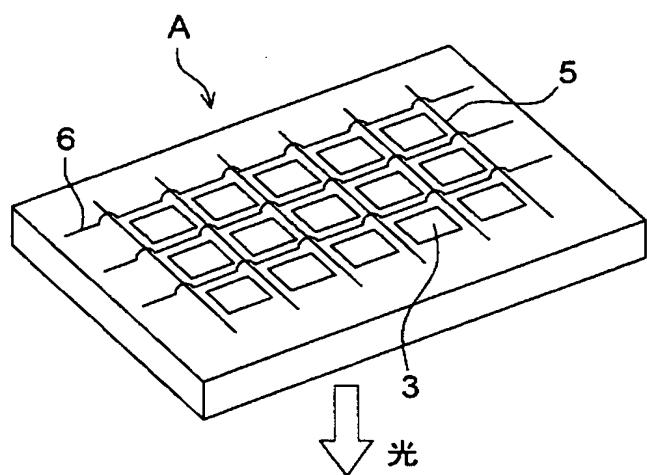
B 制御部

【書類名】 図面

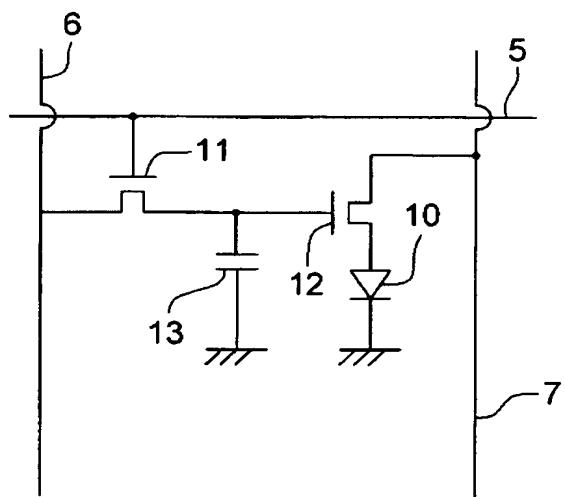
【図1】



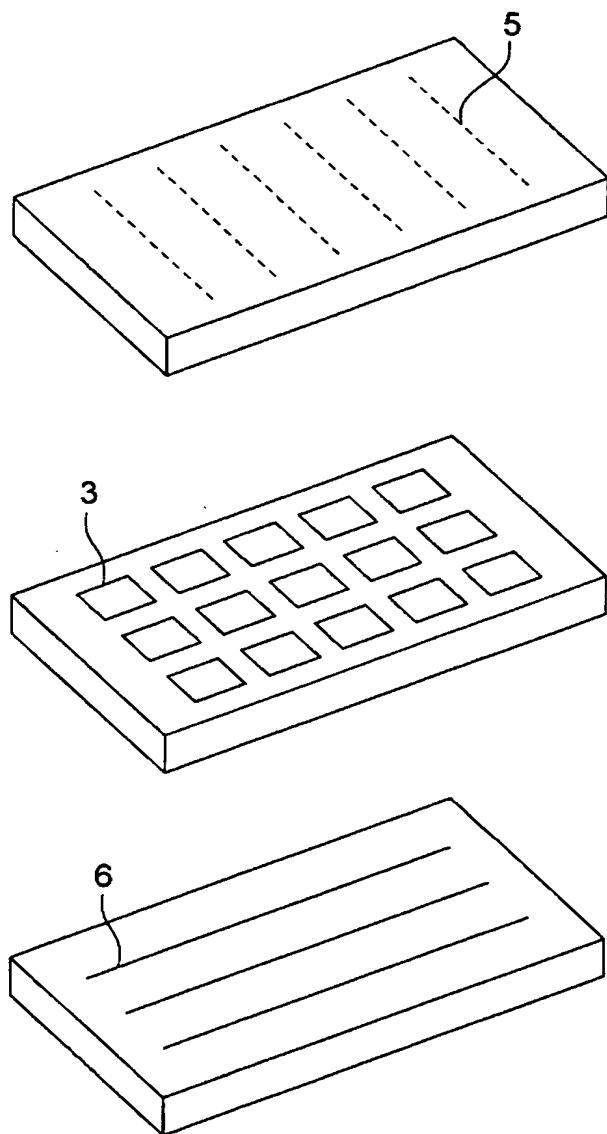
【図2】



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、高い発光輝度を示し、かつ半減寿命の長い有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを用いた表示装置を提供することにある。

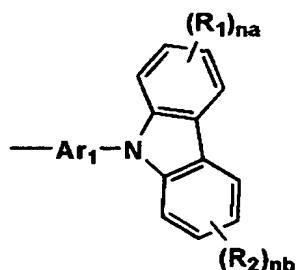
【解決手段】 下記一般式（1）で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式（1） $X_1 - (A_1)_n$

[式中、 $-A_1$ は下記一般式（2）で表され、同一でも異なっていても良い。 X_1 は、下記一般式（a）～（k）で表される連結基の中から選ばれるいずれか一つである。]

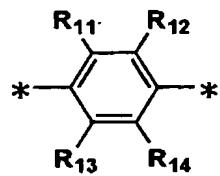
【化1】

一般式(2)

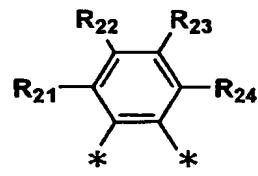


【化2】

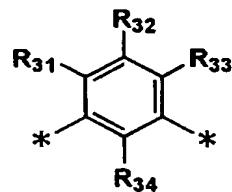
一般式(a)



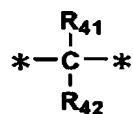
一般式(b)



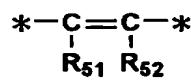
一般式(c)



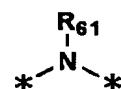
一般式(d)



一般式(e)



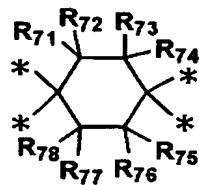
一般式(f)



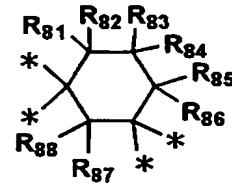
一般式(g)



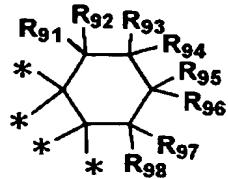
一般式(h)



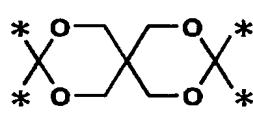
一般式(i)



一般式(j)



一般式(k)



【選択図】

なし

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2003-160609
受付番号 50300944566
書類名 特許願
担当官 第四担当上席 0093
作成日 平成15年 6月10日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 6月 5日

次頁無

出証特2003-3067996

特願2003-160609

出願人履歴情報

識別番号 [000001270]

1. 変更年月日 1990年 8月14日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
氏 名 コニカ株式会社
2. 変更年月日 2003年 8月 4日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社